

Beiträge zur ^{31}P -Kernresonanz

Klaus Schumann

1972

Beiträge zur ^{31}P -Kernresonanz

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Klaus Schumann

aus Berlin

1972



Berichterstatter: 1. Priv.-Doz. Dr. Alfred Schmidpeter

2. Prof. Dr. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 19.4.1972

Die vorliegende Arbeit wurde von September 1967 bis Mai 1971 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem akademischen Lehrer

Herrn Priv.-Doz. Dr. Alfred Schmidpeter

danke ich für seine Unterstützung und sein Wohlwollen.

Meinen Kollegen danke ich für die Überlassenen Substanzen und die gute Zusammenarbeit, vor allem Herrn K. Blanck, der mich bei den Messungen an den Kernresonanzgeräten unterstützte.

Besonderer Dank gebührt Herrn U. Türk, in dem ich bei der Instandhaltung und den erforderlichen Verbesserungen des Kernresonanzgerätes HA 100 eine unermüdliche Hilfe hatte.

Herzlich danke ich Herrn Dr. Knorr, Institut für Organische Chemie der Universität München, für das zur Berechnung der theoretischen Spektren Überlassene, für meine Zwecke erweiterte Rechenprogramm LAME.

Inhaltsangabe

A	Kernspin-Kernspin-Kopplungen	Seite
	Einführung	2
1	Die ^{31}P - ^1H -Kopplung bei direkter Bindung der koppelnden Kerne	4
1.1	Zusammenstellung von Kopplungskonstanten J_{PH}	4
1.2	Allgemeine Betrachtung der ^{31}P - ^1H -Kopplung	26
1.2.1	J_{PH} und Koordinationszahl des Phosphors	26
1.2.2	Korrelation $J_{\text{PH}}/\nu_{\text{PH}}$	28
1.2.3	J_{PH} und die Elektronegativität der Phosphor-substituenten	30
1.3	Verknüpfung von J_{PH} mit der Substituenten-Elektronegativität	34
1.4	Versuche zur Berechnung von Kopplungskonstanten und Vorzeichen der ^{31}P - ^1H -Kopplung	36
1.5	Spezielle Betrachtung der ^{31}P - ^1H -Kopplung	37
1.5.1	J_{PH} in Verbindungen des kovalent gebundenen, tetrakoordinierten Phosphors	37
1.5.1.1	Effekt der Substituenten-Elektronegativitäten	37
1.5.1.2	Effekt der sterischen Verhältnisse	41
1.5.2	J_{PH} in Phosphinkomplexen	44
1.5.3	J_{PH} in Phosphinen und im Phosphid-Ion	46
1.5.4	J_{PH} in Phosphoranen	50
1.5.4.1	Die Phosphorhybridisierung in Phosphoranen gezeigt am Beispiel der Halogenphosphorane	50
1.5.4.2	J_{PH} und s-Charakter der PH-Bindung in Phosphoranen	51
1.5.5	J_{PH} in Phosphaten des hexakoordinierten Phosphors	55
1.6	Verschiedene Element- ^1H -Kopplungen	58
1.6.1	Normierung der Kopplungskonstanten	58
1.6.2	Vergleich der ^{31}P - ^1H -Kopplung mit anderen Element- ^1H -Kopplungen	59
1.7	^{31}P -Element-Kopplungen	62
1.8	Literaturzusammenstellung	68

	Seite
2 Die ^{31}P - ^{31}P -Kopplung in Phosphazenen	77
2.1 Einleitung	77
2.2 Ermittlung von Kopplungskonstanten J_{PNP}	77
2.3 Zusammenstellung von Kopplungskonstanten J_{PNP}	82
2.4 Überblick	89
2.5 Vorzeichen der ^{31}P - ^{31}P -Kopplung in Phosphazenen	90
2.6 J_{PNP} in cyclischen Phosphazensystemen	92
2.6.1 Berechnung von J_{PNP} in Cyclotriphosphazenen	92
2.6.2 Zusammenhang zwischen J_{PNP} und den Bindungswinkeln am Phosphor und am Stickstoff	95
2.6.3 Korrelation $J_{\text{PNP}}/\nu_{\text{as}}^{\text{PNP}}$ in cyclischen Phosphazenen	100
2.7 Acyclische Phosphazensysteme	102
2.7.1 J_{PNP} und Elektronegativität der Phosphor-substituenten	102
2.7.2 Korrelation $J_{\text{PNP}}/\nu_{\text{as}}^{\text{P}_2\text{N}}$ in acyclischen Phosphazenen	109
2.8 J_{PNP} und Struktur beim Vergleich cyclischer und acyclischer Phosphazene	112
2.9 Am Stickstoff protonierte oder alkylierte Phosphazene	113
2.10 Literaturzusammenstellung	117
3 Spektren vom Typ $\text{X}_n\text{AA}'\text{X}'_n$	121
3.1 Einleitung	121
3.2 Beschreibung und Berechnung von $\text{X}_n\text{AA}'\text{X}'_n$ -Spektren	122
3.3 Symmetrische PNP-Verbindungen als Beispiele für $\text{X}_n\text{AA}'\text{X}'_n$ -Systeme	126
3.3.1 Berechnung experimenteller Spektren	126
3.3.2 Berechnung von Vergleichspektren	135
3.4 Literaturzusammenstellung	140
B Chemische Verschiebungen	141
1 Einleitung	142
2 Die chemische Verschiebung $\delta^{31}\text{P}$ in PN_4 -Verbindungen	142

	Seite
2.1 Zusammenstellung von $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ -Werten	142
2.2 Überblick über den $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ -Bereich	148
2.3 Die Amino/Phosphazeno-Substitution	149
2.4 $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ und N-Hybridisierung	150
2.5 Ergebnis der $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ -Betrachtung und Verknüpfung mit $\delta^{31}\text{P}(\text{O}_4)$	153
3 Literaturzusammenstellung	155
C Experimenteller Teil	157
D Zusammenfassung	159

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

J	=	Kopplungskonstante Hz
$\delta^{31}\text{P}$	=	Chemische Verschiebung der ^{31}P -Resonanz bezogen auf externe, 85 prozentige Phosphorsäure
$\delta^1\text{H}$	=	Chemische Verschiebung der ^1H -Resonanz, bezogen auf internes Tetramethylsilan
ppm	=	"parts per million" (10^{-6})
Me	=	Methyl
Et	=	Äthyl
Pr	=	n-Propyl
But	=	n-Butyl
Hex	=	n-Hexyl
Ph	=	Phenyl
Bz	=	Benzyl
Tos	=	Tosyl

A Kernspin-Kernspin-Kopplungen

Einführung

Kerne mit ungerader Massenzahl und ungerader Protonen- und Neutronenzahl besitzen wegen der ungepaarten Nukleonen einen Spin und demzufolge auch ein magnetisches Moment. Der Spin ist gequantelt und beträgt ein ganzzahliges Vielfaches von $1/2 \hbar$, $[\hbar = h \text{ (Plancksches Wirkungsquantum)}/2\pi]$. Befinden sich derartige, mit Spin und magnetischem Moment behaftete Kerne nebeneinander, so können sie mittels verschiedener Mechanismen miteinander in Wechselwirkung treten. Dies wird als Kernspin-Kernspin-Kopplung oder kurz Kopplung bezeichnet. Die dabei ausgetauschten Energiebeträge sind sehr klein und machen nur Bruchteile von cal/Mol aus. Kopplungen, ausgedrückt durch die Kopplungskonstante J (in Hertz), lassen sich in kompakter Materie nur mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz (1;2) sichtbar machen. Am Zustandekommen der Kopplung sind mehrere Mechanismen beteiligt (3;4), aus deren Beiträgen sich die observable Kopplungskonstante additiv zusammensetzt. Sie ist im Gegensatz zur chemischen Verschiebung vom äußeren, angelegten Magnetfeld unabhängig. Die in Festkörpern und kristallinen Flüssigkeiten auftretende direkte Kopplung benachbarter magnetischer Kerndipole führt wegen deren Unbeweglichkeit im Gitter zur Linienverbreiterung. Direkte Kopplungen werden in Flüssigkeiten durch die Brownsche Molekularbewegung herausgemittelt, deshalb werden bei der kernmagnetischen Resonanz bevorzugt flüssige oder gelöste Substanzen untersucht. Die in Flüssigkeiten beobachtete Kopplung zwischen den Kernen N und N' wird, da sie nur über Bindungselektronen erfolgt, als indirekte Kernspinkopplung bezeichnet. Ihre Konstante kann durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$J_{NN'} = J_{NN'}(1) + J_{NN'}(2) + J_{NN'}(3)$$

Die Terme der Gleichung lassen sich durch zwei Arten von Wechselwirkungen charakterisieren. Die eine Möglichkeit ist die Wechselwirkung der Kernspins über die Bahnmomente der Bindungselektronen. Das magnetische Moment eines Kernes induziert im Molekül Ströme, deren magnetische Momente wiederum die Spins anderer Kerne beeinflussen können. Diese Art der Kopplung beschreibt

der erste Term $J_{NN'}(1)$, der eigentlich aus zwei Teilen besteht. Die Terme $J_{NN'}(2)$ und $J_{NN'}(3)$ beruhen auf Wechselwirkungen der Kernspins über die Elektronenspins. Der Term $J_{NN'}(2)$ beschreibt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der magnetischen Dipole von Kernen und Elektronen. Er gilt, solange der Abstand der Dipole groß gegen deren Ausdehnung ist. Der dritte Term läßt sich in klassischer Weise kaum erklären. Er ist der Grenzübergang des zweiten Termes, wenn nämlich der Abstand der magnetischen Dipole von Kern und Elektron gegen null geht. Dieser Term wurde von E. Fermi (5) zur Deutung der Hyperfeinstruktur in Atomspektren eingeführt und heißt, da er von den Eigenschaften der am Kernort befindlichen Elektronen abhängt, Fermi-Kontaktterm.

Die drei Terme tragen in unterschiedlicher Weise zur Kopplung bei. Der wichtigste und auch in seiner Wirkung auf die Kopplung am häufigsten und besten untersuchte Term ist der Fermi-Kontaktterm (6). Die Größe der Kopplung ist von der Art der beteiligten Kerne und der Art und Zahl der Bindungen, über die die Kopplung erfolgt, abhängig. Gerade dies ist für den an der Molekülstruktur interessierten Chemiker von großer praktischer Bedeutung. Auch in der Praxis ist jedoch die Kenntnis des Absolutbetrages der Kopplung nicht immer ausreichend (z.B. bei der Analyse komplexer Spektren), es ist wichtig zumindest deren relatives Vorzeichen zu kennen. Per definitionem wird eine Kopplung als positiv bezeichnet, wenn die antiparallele Einstellung der Spins zu einer Absenkung der Energieniveaus und die parallele Einstellung zur Anhebung der Energieniveaus führt. Unter besonderen Versuchsbedingungen ist es möglich auch die absoluten Vorzeichen von Kopplungskonstanten zu bestimmen (7). Durch Verknüpfen der als absolut positiv bestimmten ^{13}C - ^1H -Kopplung mit anderen Kopplungen mittels verschiedener Doppelresonanztechniken (8;9) werden auch deren absolute Vorzeichen erhalten (10).

1 Die ^{31}P - ^1H -Kopplung bei direkter Bindung der koppelnden Kerne

Die Kopplungen direkt gebundener Kerne beanspruchen besonderes Interesse, da sie zu quantitativen Aussagen über die Bindung befähigen können. Diese Arbeit will in ihrem ersten Teil einen Überblick über die Kopplung direkt gebundenen Phosphors und Wasserstoffes geben. Als Abrundung soll ein kurzer Ausblick auf die Kopplung anderer Elemente mit unmittelbar gebundenen Wasserstoff, sowie weitere Phosphor-Element-Kopplungen folgen.

1.1 Zusammenstellung von Kopplungskonstanten J_{PH}

Tabelle 1, J_{PH} in Phosphinen und Phosphiden $\begin{matrix} \text{R}^2 \\ | \\ \text{R}^1 - \text{P} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$

R^1	R^2	J_{PH} [Hz]	Literatur
H	H	180; 182,2; 182 - 195 ^a	11; 12; 13
D	D	182,2 $\pm$ 0,3	14
H	K	136,8	15
H	Na	138,05 - 139,5 ^a	16
H	Me	210; 186,4; 187,83 $\pm$ 0,03	11; 17; 18
H	Et	185 $\pm$ 5	19
H	But	195	20
H	C_6H_{11}	162	20
H	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	182	21
H	CH_2Cl	206	22
H	CF_3	199,9	23
H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	195	20
H	$\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{Et}$	194	19
H	CH_2PH_2	190 ^b	24
H	$(\text{CH}_2)_2\text{PH}_2$	190 ^b	24
H	$(\text{CH}_2)_3\text{PH}_2$	190 ^b	24
H	$(\text{CH}_2)_4\text{PH}_2$	192 ^b	24

Fortsetzung der Tabelle 1

R^1	R^2	$J_{PH} [Hz]$	Literatur
H	$(CH_2)_5PH_2$	191 ^b	25
H	Ph	195; 201 ⁺ 4; 194	19; 26; 20
H	C_6F_5	216	27
H	SiH_3	180; 185 ⁺ 1; 180	28; 29; 30
H	SiD_3	183	30
H	SiH_2Cl	187	30
H	SiH_2SiH_3	185	30
H	SiH_2SiH_2Cl	184	30
H	SiH_2SiHCl_2	186	30
H	$SiHMe_2$	182	31
H	$SiMe_3$	180,8 [±] 0,2	32
H	$SiMe_2PH_2$	187 ^b	31
H	SiH_2PH_2	187; 185,5 [±] 1 ^b	30; 33
H	$SiH(PH_2)_2$	196 [±] 1 ^c	33
H	GeH_3	180	28; 30
H	GeD_3	179	34
H	GeH_2Me	179	30
H	$GeHMe_2$	176; 179	31; 30
H	$GeMe_3$	177	31
H	GeH_2Cl	182	30
H	$GeHClMe$	182	30
H	$GeMe_2PH_2$	180 ^b	31
H	$SnMe_3$	169,5 [±] 0,5	35
H	PH_2	186,5 ^d	14
H	PF_2	191	36
H	J	168; 171	37
Me	Me	210; 191,6; 191,03 [±] 0,03	11; 17; 18
Me	Et	191	38
Me	Pr	196	38
Me	But	202	38
CF_3	CF_3	218; 216,0 - 239,0 ^e	39; 40

Fortsetzung der Tabelle 1

R^1	R^2	J_{PH} [Hz]	Literatur
Et	Et	190	38
Pr	Pr	196	20
But	But	180; 188	38; 41
i-But	i-But	194	42; 43
t-But	t-But	197	44
$n-C_8H_{17}$	$n-C_8H_{17}$	146	42
$-(CH_2)_2-$		155; 157,7	45; 46
$(CH_2)_4$		189	47
$(CH_2)_5$		200 ± 10	48
CH_2CH_2CN	CH_2CH_2CN	195	20
$CH(OH)CCl_3$	$CH(OH)CCl_3$	226	49
$C(O)Me$	Hex	218	50
$C(O)Et$	Ph	231	50
Ph	CH_2PHPh	221 ^b	51
Ph	$(CH_2)_2PHPh$	212 ^b	51
Ph	$(CH_2)_3PHPh$	224 ^b	51
Ph	$(CH_2)_4PHPh$	208 ^b	51
Ph	Ph	214; 239 ± 4 ; 216,1	38; 26; 52
Ph	C_6F_5	225	27
C_6F_5	C_6F_5	238	27
Ph	Me	222	38
Ph	Et	$200,6 \pm 4$; 205	19; 53
Ph	t-But	$203,7 \pm 0,5$	54
Ph	$SiMe_3$	$200,6 \pm 0,5$	54
Ph	$GeMe_3$	194	55
Ph	$SnMe_3$	$187,0 \pm 0,5$	54
p-MeC ₆ H ₄	p-MeC ₆ H ₄	212	44
m-MeC ₆ H ₄	m-MeC ₆ H ₄	214	44
o-MeC ₆ H ₄	o-MeC ₆ H ₄	219	44
p-t-But-C ₆ H ₄	p-t-But-C ₆ H ₄	212	44

Fortsetzung der Tabelle 1

R^1	R^2	$J_{PH} [Hz]$	Literatur
SiH_3	SiH_3	184; 185,8 $\pm$ 0,3	56; 29
$SiMe_3$	$SiMe_3$	187,0 $\pm$ 0,5	32
$OSiMe_3$	$OSiMe_3$	174	57
$OSiEt_3$	$OSiEt_3$	172	57
F	F	182,4	58
J	J	145; 147	37

- a J steigt mit steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels sowie beim Abkühlen der Lösung.
- b Die Spektren dieser Verbindung sind infolge der Kopplung des Protons auch mit dem entfernten Phosphor komplex. Als Kopplungskonstante ist hier die direkt aus dem Spektrum als Abstand der beiden dominierenden Linien zu entnehmende Summe $N = |J_{PH} + J_{PC_{PH}}|$ angegeben.
- c Auch hier steht der Abstand der beiden intensivsten Linien als Kopplungskonstante.
- d Das Spektrum ist vom Typ $[AX_2]_2$, J_{PH} wurde daraus errechnet.
- e Abhängig vom Lösungsmittel.

Tabelle 2, J_{PH} in Phosphin- und Phosphid-Komplexen $R^1 - \overset{R^2}{P} - A$
H

R^1	R^2	A	J_{PH} [Hz]	Literatur
H	H	BH_3	372; 369	59; 34; 60
H	H	BD_3	366	61
H	H	BH_2Cl	389	60
H	H	BH_2Br	405; 417-423 ^a	60
H	H	$BHCl_2$	413; 397-417 ^a	60
H	H	$BHClBr$	417; 412-423 ^a	60
H	H	$BHRR_2$	420	60
H	Me	BH_3	375	62
H	Me	BD_3	376	62
H	SiH_3	BH_3	358	62
H	$Si(H,D)_3$	$B(H,D)_3$	355	62
H	SiH_2SiH_3	BH_3	354	56
H	GeH_3	BH_3	357	34
H	GeD_3	BH_3	356	34
Me	Me	BH_3	350	63
Me	Me	GaH_3	250	64
SiH_3	SiH_3	BH_3	340	56
F	F	BH_3	467	65
F	F	B_4H_8	651 ^b	66
H	BH_3	BH_3	320 ^c 321 ^d	67; 68
Ph	BH_3	BH_3	326 ^c	69
BH_3	BH_3	BH_3	274 ^e	70
Me	Me	PF_5	425	71
H	X	$Mo(CO)_5$	160,5	72
H	$Mo(CO)_5$	$Mo(CO)_5$	249,3 ^e	72
H	H	$VC_5H_5(CO)_3$	324	73
H	H	$Cr(CO)_5$	337,5	73
H	H	$Cr(CO)_4PH_3$	316,5 ^{f,g}	74
H	H	$Cr(CO)_4PPh_3$	317,0 ^f	75
H	H	$MnC_5H_5(CO)_2$	327	73
H	H	$Mn(CO)_4Br$	355	76

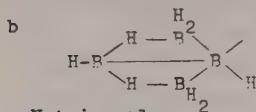
Fortsetzung der Tabelle 2

R^1	R^2	A	J_{PH} [Hz]	Literatur
H	H	$Fe(CO)_4$	365	73
H	H	$CoH(PF_3)_3$	352	77
H	H	$Ni(PF_3)_3$	324	78
H	H	$Ni(PF_3)_2PH_3$	310 ^h	78
H	H	$Mo(CO)_5$	327	73
H	H	$Mo(CO)_4PH_3$	324 ^h ; 313,6 ^g 319,2; 314,0 ^{f,g}	76; 74; 79
H	H	$Mo(CO)_3(PH_3)_2$	313,2 ^{f,h}	79
H	H	$W(CO)_5$	341	73
H	H	$W(CO)_4PH_3$	338 ^h ; 328,1 ^{f,g}	76
$-(CH_2)_2-$		$Mo(CO)_5$	330,2	46
t-But	t-But	$RuCl_2Q^i$	346; 342 ^{g,k}	80
t-But	t-But	$RhCl(CO)Q^i$	347 ^{g,l}	80
t-But	t-But	$RhBr(CO)Q^i$	375 ^{g,l}	80
t-But	t-But	$RhJ(CO)Q^i$	341 ^{g,l}	80
t-But	t-But	$RhCl_3(CO)Q^i$	353 ^g	80
t-But	t-But	$IrCl(CO)Q^i$	365 ^{g,l}	80
t-But	t-But	$IrCl_3(CO)Q^i$	374 ^g	80
t-But	t-But	$IrBr_3(CO)Q^i$	381 ^g	80
t-But	t-But	NiJ_2Q^i	352 ^{g,l}	80
t-But	t-But	$PdCl_2Q^i$	348 ^{g,l}	80
t-But	t-But	$PdBr_2Q^i$	356 ^{g,l}	80
t-But	t-But	PdJ_2Q^i	349 ^{g,l}	80
t-But	t-But	$PdCl_2Q^i$	334 ^{g,f}	80
t-But	t-But	$PdBr_2Q^i$	335 ^{g,f}	80
t-But	t-But	$PtCl_2Q^i$	365 ^{g,l}	80
t-But	t-But	$PtBr_2Q^i$	358 ^{g,l}	80
t-But	t-But	PtJ_2Q^i	374 ^{g,l}	80
t-But	t-But	$PtCl_2Q^i$	353 ^{g,f}	80
t-But	t-But	$PtBr_2Q^i$	349 ^{g,f}	80
t-But	t-But	PtJ_2Q^i	336 ^{g,f}	80
Ph	Ph	$Cr(CO)_5$	340	81
Ph	Ph	$Fe(CO)_4$	375	81

Fortsetzung der Tabelle 2

R^1	R^2	A	J_{PH} [Hz]	Literatur
Ph	Ph	$Fe(CO)_3Ph_2PH$	363 ^h	81
Ph	Ph	$Mo(CO)_5$	331	81
Ph	Ph	$Mo(CO)_4Ph_2PH$	330 ^h	81
Ph	Ph	$W(CO)_5$	343	81

a J steigt mit fallender Temperatur



c Natriumsalz

d Ammoniumsalz

e Kaliumsalz

f cis-Form

g $[AX_n]_2$ -Spektrum, J_{PH} wurde berechnet.

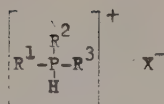
h $[AX_n]_2$ -Spektrum, J_{PH} wird als der Abstand der intensivsten Linien im Spektrum angegeben. Tatsächlich ist dies: $N = |^1J_{PH} + ^3J_{PH}|$, siehe auch Tabelle 1 ^b

i Q = t-But₂PH

k Stereoisomere

l trans-Form

Tabelle 3, J_{PH} in Phosphoniumsalzen

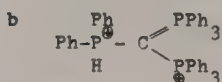


R^1	R^2	R^3	X	J_{PH} [Hz]	Literatur
H	H	H	H_2O/BF_3	$547,7 \pm 0,2$	82
H	H	H	CH_3OH/BF_3	$548,3 \pm 0,2$	82
H	H	H	HSO_4	$547,4 \pm 0,4$	82
H	H	Me	Br	$527,1 \pm 1,8$	83
H	Me	Me	a	$516,6 \pm 0,8$	83
H	C_6H_{11}	C_6H_{11}	HSO_4	460	84
H	Ph	Ph	FSO_3	519	85
Me	Me	Me	Br; FSO_3	$505,5 \pm 1,0; 497; 505$	83; 86; 85; 87
Et	Et	Et	Br; FSO_3	$479,1 \pm 0,5; 471; 500$	83; 85; 87
Pr	Pr	Pr	$FSO_3; Br$	448; 455	85; 87
But	But	But	$FSO_3; Br$	$470; 457 \pm 10; 475$	85; 84; 87
t-But	t-But	t-But	FSO_3	436	85
C_6H_{11}	C_6H_{11}	C_6H_{11}	$FSO_3; Br$	445; 455	85; 87
$n-C_8H_{17}$	$n-C_8H_{17}$	$n-C_8H_{17}$	FSO_3	465	85
Me	Me	Ph	Br; HSO_4	$525 \pm 1; 500 \pm 10$	87; 88; 84
Et	Et	Ph	Br	490	87
i-Pr	i-Pr	Ph	Br	485	87
But	But	Ph	Br	490	87
C_6H_{11}	C_6H_{11}	Ph	Br	485	87
Me	Ph	Ph	Br	525	87
Et	Ph	Ph	Br	515	87
i-Pr	Ph	Ph	Br	510	87
But	Ph	Ph	Br	520	87
C_6H_{11}	Ph	Ph	Br	510	87
Ph	Ph	$C(PPh_3)_2^+$	$Cl; CF_3CO_2$	497 ^b	89
Ph	Ph	Ph	$HSO_4; FSO_3$	$506 \pm 2; 510$	84; 85
Ph	Ph	OSO_3H	HSO_4	561 ± 2	84
Ph	Ph	OMe	HSO_4	553 ± 2 ^c	84
Ph	OSO_3H	OSO_3H	HSO_4	653 ± 2	84
Ph	OMe	OMe	HSO_4	666 ± 2 ^c	84

Fortsetzung der Tabelle 3

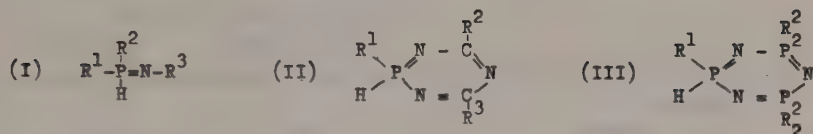
R^1	R^2	R^3	X	J_{PH} [Hz]	Literatur
OMe	OMe	OMe	HSO_4	830^{+2}_c	84
OEt	OEt	OEt	HSO_4	806^{+2}_c	84
O-i-Pr	O-i-Pr	O-i-Pr	HSO_4	795^{+2}_c	84
$\lfloor (OCH_2)_2 \rfloor$		OPh	HSO_4	822^{+2}_c	84
OPh	OPh	OPh	HSO_4	870^{+2}_c	84

a kein Anion angegeben



c Die Identität der vermessenen Verbindungen erscheint unsicher.

Tabelle 4, J_{PH} in Phosphazenen



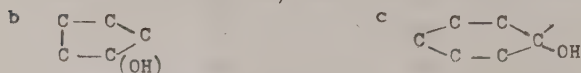
R^1	R^2	R^3	J_{PH} [Hz]	Literatur
(I)				
Me	Me	SO_2CF_3	497 ± 5^a	90
Me	Me	Tos	485 ± 5^a	90
Me	Me	$P(S)(OPh)_2$	485 ± 5^a	90
Ph	Ph	SO_2CF_3	503 ± 5^a	90
Me	NMe_2	Tos	508	91
NMe_2	NMe_2	Tos	587	91
NMe_2	NMe_2	$P(O)Ph_2$	575	91
NMe_2	NMe_2	$P(S)Ph_2$	564	91
NMe_2	NMe_2	$P(S)(OPh)_2$	583	91
NMe_2	NMe_2	SO_2CF_3	606	92
$(NMeCH_2)_2$		SO_2CF_3	641	92
$(NMeCH_2)_2$		Tos	630	92
$(NMeCH_2)_2$		$P(O)Ph_2$	599	92
$(NMeCH_2)_2$		$P(S)Ph_2$	611	92
$(NMeCH_2)_2$		$P(S)(OPh)_2$	618	92
(II)				
Me	NH_2	NH_2	508	93
Me	NH_2	NMe_2	512	93
(III)				
Me	Ph		509	94
Et	Ph		506	94
OPh	Ph		676	94
Me	NMe_2		502	95
OPh	NMe_2		670 ± 5^a	95

a J_{PH} ließ sich nur im ^{31}P -Spektrum bestimmen.

Tabelle 5, J_{PH} in Phosphinoxiden $R^1 \overset{R^2}{\underset{H}{\text{P}}} = O$

R^1	R^2	J_{PH} [Hz]	Literatur
H	i-But	454	96
H	n-C ₈ H ₁₇	470; 468	20; 96
H	CH ₂ CH ₂ CN	510; 518	20; 96
H	CH ₂ CH ₂ CHMe ₂	494	20
H	C ₆ H ₁₁	477	20
H	Ph	501	96
Me	Me	508; 490	97; 98
Me	CF ₃	516	99
i-Pr	C(OH)Me ₂	422	20
CH ₂ CH ₂ CN	CH ₂ CH ₂ CN	356	20
But	But	308; 462 ^a	20; 100
C ₅ H ₉ ^b	C ₅ H ₈ (OH) ^b	464	20
C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁	427	20
n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	308	20
n-C ₈ H ₁₇	CH ₂ CH ₂ C(O)NH ₂	454	20
n-C ₈ H ₁₇	CH ₂ CH ₂ C(O)OPh	470	20
n-C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₀ (OH) ^c	454	20
n-C ₈ H ₁₇	C(O)NHC ₆ H ₄ -p-NO ₂	340	20
n-C ₈ H ₁₇	CH(OH)CH(OH)Q ^d	210 ^e	20
n-C ₈ H ₁₇	CH(OH)(CH ₂) ₃ CH(OH)Q ^d	502	20
Bz	Bz	341; 470	20; 101
C ₆ H ₁₁	Ph	423	20
Ph	Ph	490; 513 ^f	38; 100

a $^1J_{PD} = 72$ Hz; da $J_{PH}/J_{PD} = \gamma_H/\gamma_D$ (Zitat 100) wird $J_{PH} = 462$ Hz gestützt.

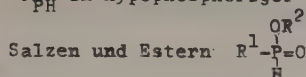


d Q = PH(O)n-C₈H₁₇

e J_{PH} ist für die angegebene Verbindung zu klein, es paßt aber gut in den Kopplungsbereich der Phosphine.

f $^1J_{PD} = 78$ Hz (Zitat 100).

Tabelle 6, J_{PH} in Hypophosphoriger und Phosphiniger Säure, deren



R^1	R^2	$J_{PH} \text{ [Hz]}$	Literatur
H	H	570; 573 ^a	11; 102
		566 - 547 ^b	103
		571,2 - 673,9 ^c	82
		518 - 671 ^d	102
H	Na, K	540	11
H	Me	571	104
H	Et	567	104
H	But	570	104
Me	H	561 [±] 2 ^e ; 530	105; 22
$(\text{CH}_2)_5\text{PH}(\text{O})\text{OH}$	H	504	25
CH_2NMe_2	H	544	106
CH_2NEt_2	H	537	106
$\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_5$	H	546	106
$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}$	H	539,2	106
$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_2\text{PH}(\text{O})\text{OH}$	H	548,9	106
CH_2OH	H	710	107
CH_2Cl	H	697	107
$\text{CH}(\text{OH})\text{Me}$	H	532	20
Ph	H	567	11
$\text{C}_6\text{H}_3-2,5-(\text{NMe}_2)_2$	H	500	11
Me	Me	542	101
Me	Ph	562	101
Et	Me	528	108
Et	Me	596 ^f	108
Et	Me	573 ^g	108
Et	Pr	521	108
Et	Pr	575 ^f	108
Et	Pr	563 ^g	108
Et	i-Pr	526	108

Fortsetzung der Tabelle 6

R^1	R^2	$J_{PH} [Hz]$	Literatur
Et	i-Pr	589 ^f	108
Et	i-Pr	542 ^g	108
Et	But	531	108
Et	But	570 ^{f;g}	108
$(CH_2)_5PH(O)OH$	Et	508	25
CH_2Cl	Me	545	109
CH_2SPh	Me	528	109
C_6H_{11}	Et	515	110
C_6H_{11}	i-Pr	500	110
C_6H_{11}	But	518	110
$CH(OH)Me$	Et	537	20
$C(OH)Me_2$	Me	552	20
Ph	Me	558	101
Ph	Et	565	110
Ph	Pr	573	110
Ph	i-Pr	549	110
Ph	But	570	110
Ph	$SiMe_3$	562	111
Ph	$GeEt_3$	546	101; 111
$C_6H_3-2,5-Me_2$	Me	561,2	110
$C_6H_3-2,5-Me_2$	Pr	556; 545	110; 101
$C_6H_3-2,5-Me_2$	i-Pr	553	110
$C_6H_3-3,4-Me_2$	Pr	557	101
$C_6H_3-3,4-Me_2$	i-But	552	101

a J_{PH} gemessen am Neutralpunkt.

b wäßrige Lsg., J_{PH} fällt mit zunehmender Verdünnung.

c wäßrige Lsg., J_{PH} steigt bei Zusatz von H_2SO_4 .

d vom Anion bis zur protonierten Form.

e 12 %ige wäßrige Lsg.

f $SnCl_4$ -Addukt.

g $SnBr_4$ -Addukt.

Tabelle 7, J_{PH} in Phosphoriger Säure, deren Salzen und Estern $R^1C \begin{smallmatrix} OR^2 \\ | \\ P=O \\ | \\ H \end{smallmatrix}$

R^1	R^2	J_{PH} [Hz]	Literatur
H	H	700; 670; 669 ^a 690-664 ^b 682,7-806,2 ^c	11; 112; 102 103 82
H	Na	620; 629	11; 102
Na	Na	585; 567	11; 102
Me	Me	695,3; 715; 704	11; 113; 100
Me	Me	770 ^d	108
Et	Et	670; 686; 691; 700	11; 114; 101; 100
Et	But	684	20
But	But	670; 690; 685	11; 115; 101
$n-C_5H_{11}$	$n-C_5H_{11}$	690	116
$n-C_8H_{17}$	$n-C_8H_{17}$	702	116
CH_2CH_2CN	CH_2CH_2CN	726	20
CH_2CH_2Cl	CH_2CH_2Cl	715	116
CH_2CH_2SEt	CH_2CH_2SEt	712	20
CH_2CH_2EtBut	CH_2CH_2EtBut	670	11
i-Pr	i-Pr	687; 685; 690	117; 114; 116; 118
CHMeEt	CHMeEt	690	116
CHEt ₂	CHEt ₂	678	116
CHMePr	CHMePr	666	116
CHMei-Pr	CHMei-Pr	670	116
t-But	Me	690	114
t-But	Et	680; 692	114; 20
t-But	t-But	678; 736; 682	114; 20; 101
CMe_2Et	CMe_2Et	680	114
CMe_2CN	Et	720	114
CMe_2CN	CMe_2CN	730	114
$CMe_2(CHCH_2)$	Et	685	114
$CMe_2(CHCH_2)$	$CMe_2(CHCH_2)$	690	114

Fortsetzung der Tabelle 7

R ¹	R ²	J _{PH} [Hz]	Literatur
$\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2$		697	119
$\text{CHMeCH}_2\text{CH}_2$		713,2 ^e ; 667,3 ^f	120
CMe_2CMe_2		675	101
SiMe ₃	Et	688; 690	101; 111
SiMe ₃	But	689; 687	101; 111
SiMe ₃	i-Pr	689; 685	101; 111
SiMe ₃	SiMe ₃	693	101; 111
GeEt ₃	Et	663; 668	101; 111
Ph	But	716	105
Ph	i-Pr	712	105
Ph	Ph	740; 746; 730	20; 116; 101
C ₆ H ₄ C ₉ H ₁₉	C ₆ H ₄ C ₉ H ₁₉	725	116

a J_{PH} gemessen am Neutralpunkt.

b wäßrige Lsg., J_{PH} sinkt mit abnehmender Konzentration.

c wäßrige Lsg., J_{PH} steigt bei Zusatz von H₂SO₄.

d SnCl₄-Addukt.

e trans-Form

f cis-Form.

Tabelle 8, J_{PH} in verschiedenen Phosphorigsäurederivaten $\begin{matrix} R^2 \\ | \\ R^1-P=O \\ | \\ H \end{matrix}$

R^1	R^2	J_{PH} [Hz]	Literatur
$P(O)(OH)_2$	OH	444; 451,2 ^{+0,5}	121; 122
$OPH(O)OH$	OH	630 ^a ; 668 ^b ; 667,5 ^b	121; 123; 124
$OP(O)(OH)_2$	OH	620; 695,8-625,8 ^c	121; 125
NH_2	OH	578 ^d	123
$NHCH_2CO_2H$	OH	560 ^d	123
NEt_2	OBut	623	101
NEt_2	$OCH_2CH_2CHMe_2$	622	101
NEt_2	O-i-Pr	625	101
NEt_2	O-t-But	618	101
NMe_2	NMe_2	568	101
NEt_2	NEt_2	568	101
F	OH	782; 779	126; 127
F	F	844 ⁺⁷ ; 878	128; 126

a komplexes $[AX]_2$ -Spektrum, J_{PH} nicht berechnet.

b komplexes $[AX]_2$ -Spektrum, J_{PH} berechnet.

c von pH=2,3 bis pH=11,9.

d bei pH=9,2, J_{PH} sinkt bei größeren pH-Werten.

Tabelle 9, J_{PH} in Phosphinsulfiden $\begin{array}{c} R^2 \\ | \\ R^1 - P = S \\ | \\ H \end{array}$

R^1	R^2	$J_{PH} [Hz]$	Literatur
Me	Me	456	129
Me	CF_3	487	99
Et	Et	437	129
But	Me	427	130
But	But	427	129
C_6H_{11}	C_6H_{11}	454	110
Ph	Ph	444	129

Tabelle 10, J_{PH} in Thiophosphorigsäureestern $\begin{array}{c} OR^2 \\ | \\ R^1 O - P = S \\ | \\ H \end{array}$

R^1	R^2	$J_{PH} [Hz]$	Literatur
Me	Me	655; 653	20; 110
Et	Et	640; 652	113; 110
Pr	Pr	652	110
But	Et	655	110
i-Pr	i-Pr	642	110
$CMe_2CH_2CHMe_2$	$CMe_2CH_2CHMe_2$	647	20
$\text{---}CH_2CMe_2CH_2\text{---}$		600	119

Tabelle 11, J_{PH} in verschiedenen Thiophosphinig- und Thiophosphorig-



R^1	R^2	J_{PH} [Hz]	Literatur
Ph	OEt	536; 544	110; 129
NHMe	NHMe	542	131
PH(S)NHMe	NHMe	485 ^a	131
F	F	726	128

a komplexes $[AX]_2$ -Spektrum, als J_{PH} wird der Abstand der intensivsten Linien im Spektrum angegeben. Tatsächlich ist dies $N = |^1J_{PH} + ^2J_{PH}|$

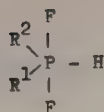
Tabelle 12, J_{PH} in Phosphinseleniden $\begin{array}{c} R^2 \\ | \\ R^1 - P = Se \\ | \\ H \end{array}$

R^1	R^2	J_{PH} [Hz]	Literatur
i-But	i-But	420	132
Ph	Ph	450	132
OEt	OEt	630 ^a	113
F	F	706 ^b	133

a Selenophosphorigsäurendiäthylester

b Selenophosphorigsäuredifluorid

Tabelle 13, J_{PH} in Fluorophosphoranen



R^1	R^2	J_{PH} [Hz]	Literatur
Me	Me	733	134
H	F	908 ^a ; 878 ^b ; 865 ^c ; 825 ^d ; 894 ^e	135; 136
Me	F	860; 850	137; 138
Et	F	862	138
F	F	1093 ^f ; 1115 ^g ; 1030 ^d ; 1075 ^h	135; 136
Me	OEt	850	139
Me	O-i-But	858	139
Me	NH-i-But	760	140
Me	NHCH ₂ CHCH ₂	739	140
NHMe	NHMe	837	141
NHEt	NHEt	845	141
NHBut	NHBut	844	141

a reine Flüssigkeit bei -13° C

b reine Flüssigkeit bei 0° C

c reine Flüssigkeit bei -40° bis -15° C

d Gas bei +32° C

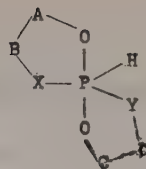
e Lsg. in CHCl₃

f reine Flüssigkeit bei -87° C

g reine Flüssigkeit bei -50° bis -90° C

h Lsg. in CCl₄

Tabelle 14, J_{PH} in Phosphaspiro (4,4) nonanen



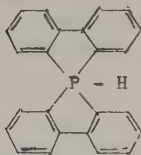
ABX	CDY	J_{PH} [Hz]	Literatur
I (o,o'-Biphenyl) ₂ ^b		482	142
CH ₂ CH ₂ NH	CH ₂ CH ₂ NH	732; 751; 768	101; 20; 143
CH ₂ CMe ₂ NH	CH ₂ CMe ₂ NH	736; 734	101; 143
CHMeCH ₂ NH	CHMeCH ₂ NH	744; 740	101; 144
CHMeCH(CO ₂ Me)NH	CHMeCH(CO ₂ Me)NH	756	145
CHPhCHMeNMe	CHPhCHMeNMe	774	145
CMeNNH	CMeNNH	810	146
CMeNNH	CPhNNH	828	146
o-C ₆ H ₄ NH	o-C ₆ H ₄ NH	829	144
CH ₂ CH ₂ O	CH ₂ CH ₂ NH	780	101; 143
CH ₂ CH ₂ O	CH ₂ CH ₂ NMe	796	144
CH ₂ CH ₂ O	CH ₂ CMe ₂ NH	780	147
CH ₂ CH ₂ O	CHMeCH ₂ NH	785 ^c ; 765 ^c	147
CH ₂ CH ₂ O	o-C ₆ H ₄ NH	803; 822	101; 144
CMe ₂ CMe ₂ O	CH ₂ CH ₂ NH	781; 777	101; 143
o-C ₆ H ₄ O	CH ₂ CH ₂ NMe	807	145
o-C ₆ H ₄ O	CH ₂ CH ₂ NEt	802	145
o-C ₆ H ₄ O	CH ₂ CH ₂ NBz	802	145
o-C ₆ H ₄ O	CH ₂ CMe ₂ NH	830	147
o-C ₆ H ₄ O	CHMeCH ₂ NH	840 ^c ; 820 ^c	147
o-C ₆ H ₄ O	CHPhCH ₂ NH	848 ^c ; 823 ^c	147
o-C ₆ H ₃ (Me)O ^d	CHMeCH ₂ NH	838 ^c ; 818 ^c	147
o-C ₆ H ₃ (Me)O ^d	CHPhCH ₂ NH	843 ^c ; 818 ^c	147
o-C ₆ H ₃ (i-Pr)O ^e	CHMeCH ₂ NH	837 ^{c,f} ; 835 ^{c,f} ; 818 ^{c,f} ; 814 ^{c,f}	147

Fortsetzung der Tabelle 14

ARX	CDY	J_{PH} [Hz]	Literatur
$o-C_6H_3(i-Pr)O^e$	CH_2CMe_2NH	826 ^c ; 823 ^c	147
CH_2CH_2O	CH_2CH_2O	830; 829	101; 143
CH_2CH_2O	$C(O)CHPhO$	900	148
$CHMeCH_2O$	$CHMeCH_2O$	825 ^g	149
$CHPhCH_2O$	$CHPhCH_2O$	840 ^g	149
$CHMeCHMeO$	CH_2CH_2O	812	145
$CHMeCHMeO$	$CHMeCHMeO$	826 ^g	149
$CHPhCHPhO$	$CHPhCHPhO$	839; 824; 783 ^h	149
$CH(CH_2)_4CHO$	$CH(CH_2)_4CHO$	821; 804; 783 ^h	149
CMe_2CMe_2O	CH_2CH_2O	808	150
CMe_2CMe_2O	CMe_2CMe_2O	801; 802; 803	150; 143; 101

a in Verbindung I sind abweichend von der Formel vier C-Atome unmittelbar an den Phosphor gebunden.

b



c unterscheidbare cis/trans-Isomere, J_{PH} kann noch nicht zugeordnet werden.

d Me ist in der m-Stellung bezüglich A

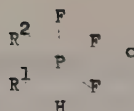
e i-Pr ist in der o-Stellung bezüglich A

f Isomerie bezüglich i-Pr.

g Diastereomerengemisch, J_{PH} gemittelt.

h drei Verbindungen des Diastereomerengemisches.

Tabelle 15, J_{PH} in Fluorphosphaten a, b



R^1	R^2	J_{PH} [Hz]	Literatur
CF_3	CF_3	622 a,d	151
CF_3	F	965 a,e; 943 b,e; 789 a,f	152; 153
F	F	955 a	154

a Kaliumsalz.

b Dimethylammoniumsalz

c cis- bzw. trans-Stellungen von R^1 , R^2 und H werden unter d, e, f festgelegt.

d $R^1(R^2)$ und H cis, R^1 und R^2 trans.

e R^1 und H trans.

f R^1 und H cis.

1.2 Allgemeine Betrachtung der ^{31}P - ^1H -Kopplung

1.2.1 J_{PH} und Koordinationszahl des Phosphors

Das Zusammenstellen der Meßwerte in Abschnitt 1.1 erfolgte nur aufgrund chemischer Kriterien, wie der Wertigkeit und der Koordinationszahl des Phosphors und der chemischen Ähnlichkeit einzelner Verbindungen. Es zeigte sich, daß diese Einteilung auch bezüglich der Größe der Kopplungen einen Sinn hat. Schon frühzeitig wurden Bereiche für die PH-Kopplung in Phosphinen, Phosphinoxiden, -sulfiden und -seleniden angegeben (113; 155). Gestützt auf eine wesentlich breitere Basis experimenteller Daten als ehedem, zeigten Untersuchungen in jüngerer Zeit (101; 156; 157) eine Abhängigkeit der PH-Kopplung von der Koordination des Phosphors. Die Kopplung steigt mit steigender Koordinationszahl vom Phosphid bis zum Tetrafluorphosphoran an. Der gesamte Bereich der Kopplung umfaßt etwa 1000 Hz, die Bereiche der genannten sowie der übrigen Verbindungen des vierfach koordinierten Phosphors sind nur teilweise deutlich voneinander abgesetzt, Abb. A1/1.

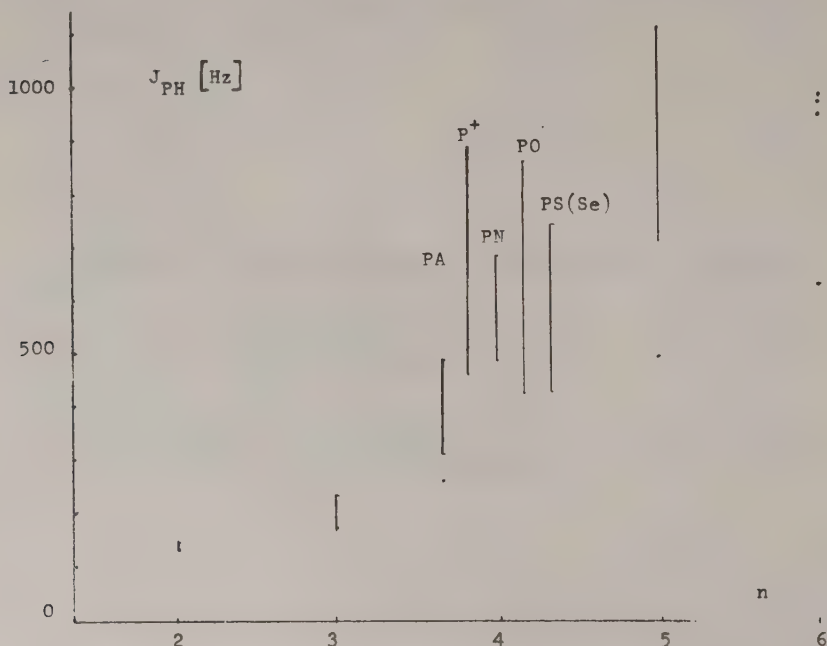
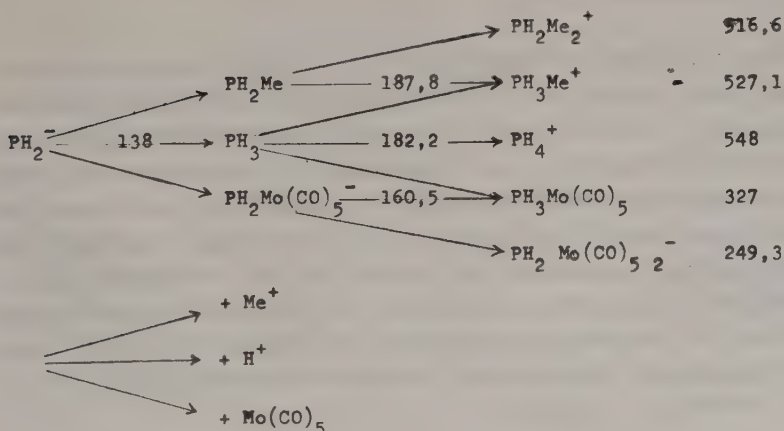


Abb. A1/1 J_{PH} -Bereiche aufgetragen gegen die Koordinationszahlen n des Phosphors

Auch die chemische Verschiebung der an den Phosphor gebundenen Protonen, die sich über den großen Bereich von -9,33 bis +1,48 ppm (Standard TMS) erstreckt, läßt sich in Abhängigkeit von der Koordinationszahl des Phosphors in einzelne überlappende Teilbereiche einordnen (158;159). Mit steigender Koordinationszahl sinkt sie zu tieferem Feld. Eine faßbare Beziehung zwischen der abnehmenden Verschiebung des P-gebundenen Protons und der ansteigenden PH-Kopplung besteht jedoch nicht (101).

Die folgenden Substitutionsreihen verdeutlichen als Beispiel den Anstieg der Kopplung bei wachsender Koordinationszahl des Phosphors. Der drastische Anstieg bei Quaternisierung des Phosphors und die zunehmende Auffächerung der Werte ist besonders auffallend und legte den Schluß nahe, daß vor allem der Bindungscharakter der PH-Bindung die Größe von J_{PH} wesentlich bestimme (18; 82; 160; 161).



Auch die chemischen Verschiebungen des Phosphors und der Protonen der Reihe PH_2^- , PH_3 , PH_4^+ , sind erwähnenswert. Während die Verschiebung der Protonen in dieser Reihe ($\delta^1H = 1,48$ ppm, -1,8 ppm, -6,2 ppm) mit der steigenden Acidität der Protonen anschaulich erklärbar ist, gibt es für die Verschiebung des Phosphors, obwohl sie sich gleichsinnig ändert ($\delta^{31}P = +289$ ppm, +239 ppm, +105 ppm) kein ähnlich einfaches Bild. Die

chemische Verschiebung des drei- und vierfachkoordinierten Phosphors hängt komplex von der Elektronegativität der Substituenten Z und dem Winkel ZPZ ab (162). In der Reihe von PH_4^+ zum PH_2^- -Ion nimmt beim schrittweisen Austausch von Wasserstoff gegen ein freies Elektronenpaar - also mit sinkender Elektronegativität der Substituenten - die Abschirmung des Phosphors zu. Im ersten Schritt verringert sich dabei der HPH-Winkel von $109,5^\circ$ auf $93,5^\circ$ (163) und man sollte auch für den zweiten Substitutionsschritt eine weitere Abnahme erwarten, zumal bei der geringfügigen Elektronegativitätsdifferenz des Wasserstoffs und des Phosphors (164) der weiße Phosphor, die PZ_3 -Verbindung mit dem höchsten $\delta^{31}\text{P}$ -Wert, einen formalen ZPZ-Winkel von 60° hat ^{x)}. Der kürzlich für das PH_2^- -Ion angenommenen HPH-Winkel von 125° (166) ist sicher zu groß, da er weder durch den Gang von $\delta^{31}\text{P}$ noch, wie im Abschnitt 1.5.3 gezeigt wird, durch den Verlauf von J_{PH} bestätigt werden kann.

1.2.2 Korrelation $J_{\text{PH}}/\nu_{\text{PH}}$

R. Wolf, J.R. Miquel und F. Mathis (167; 110) fanden, daß bei fortschreitender Substitution durch elektronegative Reste am tetrakoordinierten Phosphor J_{PH} steigt und sich die im Infrarot-Spektrum deutlich erkennbare Streckschwingung ν_{PH} zu höheren Frequenzen verschiebt. Für sekundäre Phosphinoxide und für die Ester der Phosphinigen und Phosphorigen Säure, sowie für die Thio-Analogen dieser Verbindungen ergibt die Korrelation $J_{\text{PH}}/\nu_{\text{PH}}$ eine Gerade (110), die in Abb. A1/2 wiedergegeben ist. Einige neu hinzugekommene Verbindungen des tetrakoordinierten Phosphors befolgen die Korrelation nur teilweise, so weichen z.B. die Wertepaare der Phosphazene (vergl. S. 41, 42) und die der Phosphoniumsalze deutlich von der Geraden ab (Abb. A1/2).

D. Houalla (101) gab für die Verbindungen des pentakoordinierten Phosphors einen Korrelationsbereich an, der sich für ν_{PH} zwischen 2350 und 2430 cm^{-1} und für J_{PH} zwischen 730 und 830 Hz erstreckt. Eine, wie noch gezeigt werden wird (Abschnitt 1.5.4.2) wichtige Verbindung liegt mit ihrem Wertepaar weit außerhalb der angegebenen Bereiche, aber trotzdem noch halbwegs in deren Verlängerung zu niedrigeren Werten.

^{x)} "bent bonds" (165)

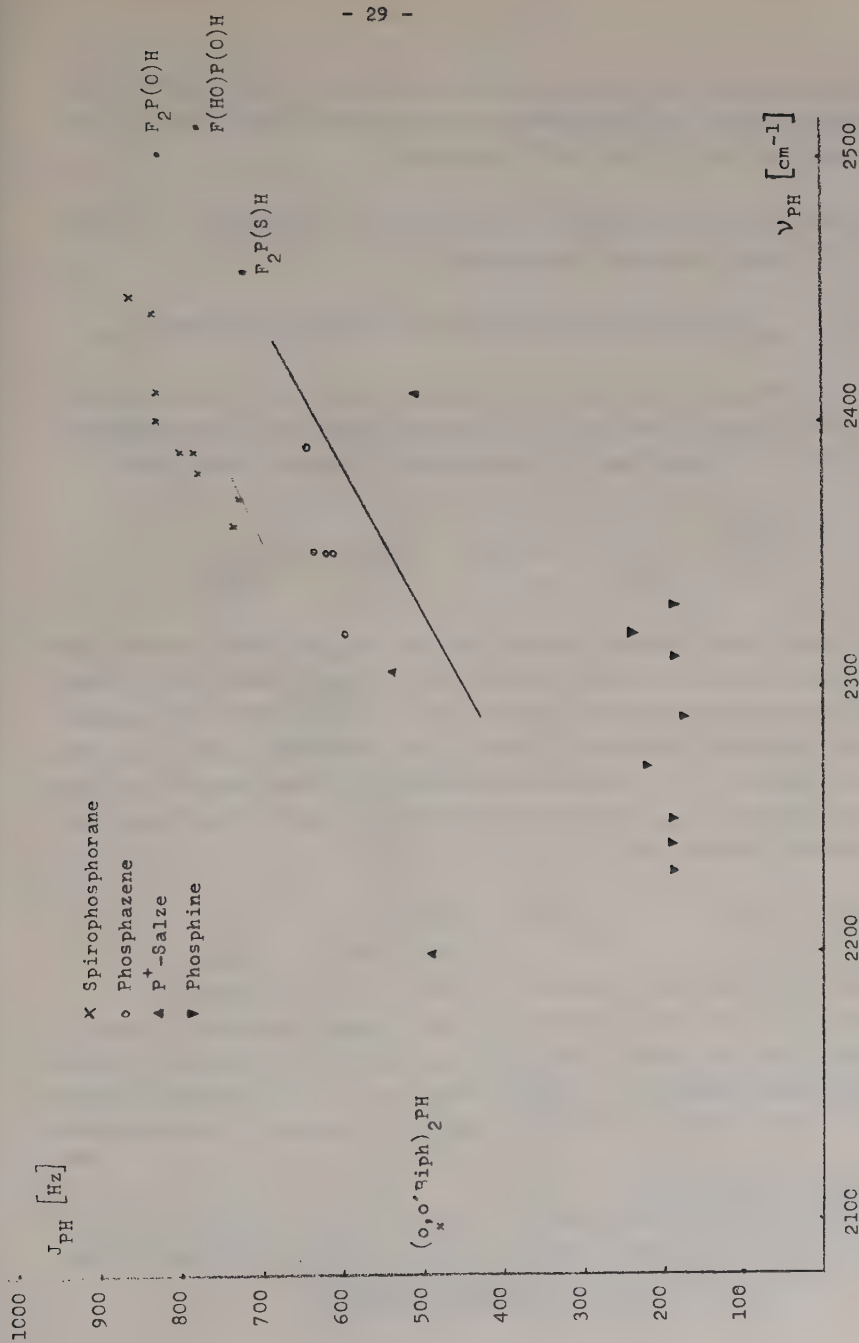


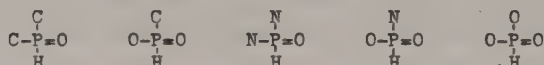
Abb. A1/2 Überblick über die Korrelationsbereiche J_{PH}/ν_{PH}

Phosphine fügen sich nicht in den Zusammenhang J_{PH}/ν_{PH} ein, ihre Kopplungskonstanten mit einer Größe um 200 Hz ändern sich bei der ν_{PH} -Variation von 2220 bis 2320 cm^{-1} nur gering.

Die Abb. A1/2 gibt einen Überblick über beide Korrelationen, sowie über die Wertepaare einzelner Verbindungen.

1.2.3 J_{PH} und die Elektronegativität der Phosphorsubstituenten

Wie bereits im vorigen Abschnitt angedeutet, wird die PH-Kopplung von der Elektronegativität der an den Phosphor gebundenen Substituenten beeinflusst. Die Veränderung der Umgebung des Phosphors in der Reihe



entspricht einem allmählichen Anstieg der Summe der Elektronegativitäten. Die PH-Kopplung wird ebenfalls in dieser Richtung größer (160). Dieser Zusammenhang wurde von A. Schmidpeter und J. Ebeling (94) durch Angabe einer Faustregel zahlenmäßig faßbar. Diese Faustregel, heute geringfügig verändert (168), gestattet bei Kenntnis der Substituenten die Kopplungskonstanten J_{PH} in allen Verbindungen des vierfach koordinierten Phosphors zu berechnen.

Gleichung A1-1
$$J_{PH} [\text{Hz}] = 100 (\sum \chi_L - 3,3)$$

Dabei ist χ_L der Elektronegativitätswert ^{x)} nach A. L. Allred und E. G. Rochow (164) des unmittelbar an den Phosphor gebundenen Ligand-atomes. Bei der Summenbildung bleibt das eine mit dem Phosphor koppelnde Proton unberücksichtigt. Diese Beziehung ist, wie aus Abb. A1/3 ersichtlich, für die Mehrzahl aller Verbindungen gut erfüllt, obwohl durch die

^{x)} Einige wichtige Werte sind: H = 2,20; B = 2,01; C = 2,50; N = 3,07; O = 3,50; F = 4,10; P = 2,06; S = 2,44; Se = 2,48. Für den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff wird 2,60 eingesetzt.



Abb. A1/3 J_{PH} in Verbindungen des tetrakoordinierten Phosphors aufgetragen gegen die Elektronegativitätssumme der Liganden

Verwendung von Atom-Elektronegativitäten, und nicht der besser differenzierten Gruppen-Elektronegativitäten, χ in einem groben Maßstab eingeht.

Die Berechnung der Kopplungskonstanten mit Gruppenelektronegativitätswerten könnte eine noch bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergeben. Es wurde jedoch darauf verzichtet, da die Elektronegativitätswerte einiger Gruppen in den verschiedenen Skalen stark differieren und eine umfassende und einheitliche Skala nicht gefunden werden konnte.

Von der durch die Gleichung ergebenden Geraden treten bestimmte Abweichungen auf. Sie sind einerseits offenbar systematischer Natur, so liegen die P=O-Verbindungen unterhalb, die P=S-Verbindungen oberhalb der Geraden. Andererseits scheinen innerhalb Gruppen gleicher Elektronegativitätssummen andere Eigenschaften der Substituenten eine gewisse Variationsbreite der Kopplung zu bewirken. Beispiele dafür sind bei den Phosphazenen zu finden. Eine genauere Betrachtung dieser Abweichungen und die Versuche sie zu erklären folgt in Abschnitt 1.5 und wird zu einem besseren Verständnis der Kopplung führen.

Der Zusammenhang zwischen der Elektronegativitätssumme der Liganden und der Kopplung läßt sich auch auf die Verbindungen des fünffach koordinierten Phosphors ausdehnen, vergleiche (139). Ich habe gefunden, daß er sich ebenfalls durch eine Gerade darstellen läßt, die sogar die gleiche Steigung, jedoch einen anderen Ordinatenabschnitt wie die des tetrakoordinierten Phosphors besitzt.

$$\text{Gleichung A1-2} \quad J_{\text{PH}} [\text{Hz}] = 100 (\sum \chi_i - 5,6)$$

Die Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Werten ist trotz der großen Variation von 482 Hz bis 1115 Hz sehr gut. Die Abweichungen betragen nur selten mehr als 5 %.

Unbefriedigend, eigentlich sogar uncharakteristisch, ist dagegen der Zusammenhang zwischen der Elektronegativität von Substituenten und der Kopplung bei Phosphinen. Dieses, von allen anderen Phosphorverbindungen abweichende Verhalten ist jedoch erklärbar (Abschnitt 1.5.3).

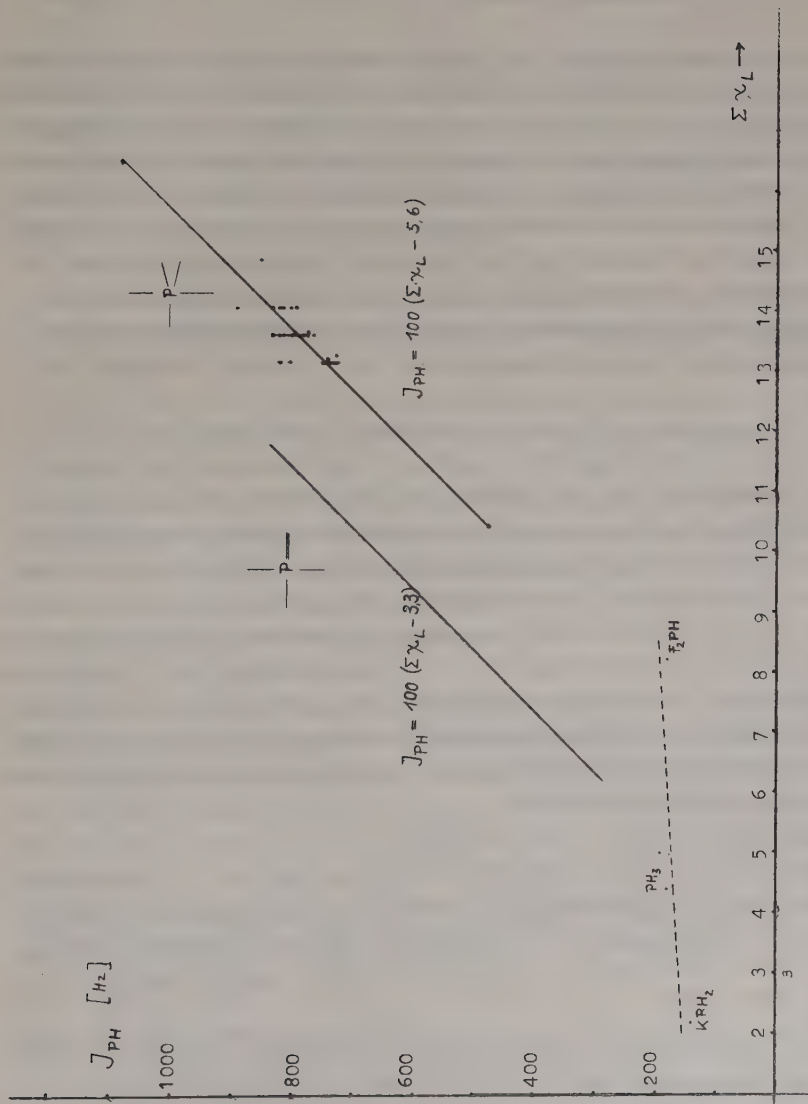


Abb. A1/4 Überblick über die Korrelationen $J_{PH}/\Sigma\chi_L$ in den Verbindungen des tetra- und penta-koordinierten Phosphors

Abb. A1/4 bietet eine Übersicht über die Kopplungskonstanten aller PH-Verbindungen aufgetragen gegen $\sum \chi$ und die durch die Gleichungen A1-1 und A1-2 gegebenen Geraden.

Beide Beziehungen J_{PH}/ν_{PH} und $J_{PH}/\sum \chi$, erweisen sich als geeignet, wenn auch erstere mit gewissen Einschränkungen (Abschnitt 1.2.2) die Kopplungskonstanten J_{PH} in Verbindungen des vier- und fünffach koordinierten Phosphors abzuschätzen. Die Kopplungen in Phosphinen lassen sich mit keiner der beiden Korrelationen richtig wiedergeben. Die Parallelität der beiden Korrelationen ist offenbar nicht zufällig, vielmehr Ausdruck dafür, daß sowohl ν_{PH} wie auch J_{PH} dem Einfluß der Elektronegativität der an den Phosphor gebundenen Substituenten unterliegen. Im folgenden Abschnitt soll der Zusammenhang zwischen der Elektronegativität und der Kopplung näher untersucht werden.

1.3 Verknüpfung von J_{PH} und Substituenten-Elektronegativität.

Der Zusammenhang zwischen der Elektronegativität der Substituenten und der PH-Kopplung wird durch die Aussagen zweier Theorien hergestellt. Die eine ist die der Rehybridisierung von H.A.Bent (169). Sie gibt in Form einer einfachen Regel die Verknüpfung der Ligandenelektronegativität mit der Hybridisierung des Zentralatoms an. Der atomare s-Charakter konzentriert sich in den Bindungen, die zu elektropositiven Substituenten gerichtet sind, oder was gleichbedeutend ist, elektronegative Substituenten bevorzugen wegen der höheren Polarisierbarkeit von p-Orbitalen Bindungen mit Überwiegendem p-Charakter. Dies soll folgende Tabelle veranschaulichen (169b) (Tab.A1/1).

Tab.A1/1

X	X_3P		X_3P-RH_3 (170)	$X_3P=S$		$X_3P=O$	
	d PX ^a	$\angle$ XPX ^b	d PX $\angle$ XPX	d PX	$\angle$ XPX	d PX	$\angle$ XPX
F	1,53	97,8	99,8	1,53	100,3	1,52	102,5
Cl	2,04	99,9		2,02	100,5	1,99	103,6
Br	2,23	100		2,13	106	2,06	108

a alle Abstände in Å

b alle Winkel in Grad

Bei der Substitution durch zunehmend elektronegonativere Reste, $\text{nil} < \text{PH}_3 < \text{S} < \text{O}$, steigt der s-Charakter in der PX-Bindung, die Bindungslänge d PX wird kürzer und der Winkel XPX wird größer.

Die zweite Theorie muß den Zusammenhang zwischen der Größe von J_{PH} und dem s-Charakter in der PH-Bindung herstellen. In der einleitend gegebenen Gleichung I findet sich ein Term, der Fermi-Kontaktterm, der die Kopplung in Abhängigkeit von den am Kernort befindlichen Elektronen beschreibt. Bei Dominanz des Kontakttermes sollte dem s-Charakter in einer Bindung große Bedeutung zukommen.

Ein Indiz für die Dominanz des Fermi-Kontakttermes stellt die bereits erwähnte Abhängigkeit der Kopplung von der Koordination des Phosphors dar. Phosphine liegen in einer Hybridisierung nahe p^3 , mit Richtung auf sp^3 , vor (171). Daher sind die Kopplungskonstanten relativ klein und auch ziemlich konstant. Der drastische Anstieg der Kopplung beim Übergang zur Tetrakoordination und damit sp^3 -Hybridisierung des Phosphors ist als Folge des stark angewachsenen s-Charakters in allen Bindungen zu verstehen. Innerhalb des Bereiches der Tetrakoordination wird der s-Charakter in den einzelnen Bindungen gemäß der Rehybridisierung des Phosphors, in erster Näherung durch die Elektronegativität der Substituenten bedingt, bestimmt.

Jede Änderung der Kopplung direkt gebundener Kerne allein durch Änderungen des s-Charakters in der betreffenden Bindung zu erklären ist zumindest problematisch und wurde auch als fragwürdig bezeichnet (172), da die damit zusammenhängenden Winkeländerungen nicht immer festgestellt werden können. Bei der Interpretation der Kopplung der direkt gebundenen ^{13}C - und ^1H -Kerne (vergl. Abschnitt 1.6) wurde angenommen, daß die Kernverbindungslinien, die für die Hybridisierungsbetrachtung ausschlaggebenden Richtungen, den Winkel der Bindungorbitale nicht wiederzugeben brauchen (173), vergl. Fußnote S. 28.

Ebenfalls von der Elektronegativität der Substituenten ausgehend spielen bei der Kopplung direkt gebundener Kerne möglicherweise die Pola-

rität der Bindungen (174) und damit im Zusammenhang die effektive Kernladung des Zentralatoms (175) eine wichtige Rolle (vergl. Abschnitt 1.6). Elektronegative Substituenten führen zur Erhöhung der effektiven Kernladung Z_K und somit zur Verdichtung der s-Elektronen am Kernort, was, wie gezeigt (175), zum Anstieg der Kopplung führt. Die dominierende Rolle des Fermi-Kontakttermes bleibt bei dieser Betrachtungsweise wie beim oben ausgeführten "s-Charakter-Konzept" unbeeinträchtigt. Auch für die PH-Kopplung wurde bereits einmal ein Einfluß der effektiven Kernladung des Phosphors Z_P auf die Größe der Kopplung vermutet (84). Bedauerlicherweise scheint die Identität der dort untersuchten Verbindungen (einige Phosphoniumsalze) nicht gesichert.

1.4 Versuche zur Berechnung von Kopplungskonstanten und Vorzeichen der ^{31}P - ^1H -Kopplung.

Von der Annahme ausgehend, daß der Fermi-Kontaktterm die PH-Kopplung wesentlich bestimmt, versuchten A.H.Cowley, W.D.White und S.L.Manatt (161) auf der Basis der von J.A.Pople und D.P.Santry (6) eingeführte Behandlung der Kopplung direkt gebundener Kerne (Abschnitt 1.6) die Größen und Vorzeichen von J_{PH} im PH_3 und im PH_4^+ -Ion zu berechnen. Die EH-MO- und SCF-MO-Rechnungen ergaben Kopplungskonstanten, die um den Faktor 2-3 zu tief liegen. Der Anstieg der experimentellen Kopplungskonstanten bei der Quarternisierung des Phosphors wird als Trend allerdings richtig wiedergegeben. Eine bessere, doch nicht durchweg befriedigende Übereinstimmung berechneter und experimenteller Kopplungskonstanten konnten Cowley und White (166) bei einer neuerlichen Berechnung durch die Verwendung verbesserter, halbempirisch gewonnener Eigenfunktionen erreichen. Bei der PH-Kopplung zeigt es sich ebenso wie bei anderen Kopplungen (Abschnitte 1.6 und 1.7), daß die theoretisch kalkulierten Ergebnisse stark von der Qualität der bei der Rechnung verwendeten Eigenfunktionen der Molekülorbitale abhängen.

In beiden genannten Versuchen ergab die MO-Rechnung die als positiv definierte (Einführung!) Wechselwirkung der ^{31}P - und ^1H -Kerne. Nach einer einfachen Regel (176), wonach die Kopplung direkt gebundener Kerne positiv ist, wenn deren Elektronegativitäten um weniger als

1,5 Einheiten differieren, sollte die PH-Kopplung ebenfalls positiv sein. Als weiterer Hinweis kann die mit zunehmendem s-Charakter der PH-Bindung steigende PH-Kopplung gewertet werden (156). Bei der Bestimmung der relativen Vorzeichen von $^1J_{PH}$ und $^2J_{PCH}$ (also nicht bezogen auf das Vorzeichen von $^1J_{CH}$) in Phosphinen (14; 17; 53; 177) und Phosphoniumsalzen (83) wurde für $^1J_{PH}$ das absolut positive Vorzeichen gemutmaß. Die Bestätigung dieser Vermutung konnte McFarlane durch Doppel- und Tripel-Resonanzexperimente erbringen (88; 178). Das Vorzeichen der PH-Kopplung ist ebenso wie das der CH-Kopplung stets positiv.

1.5 Spezielle Betrachtung der ^{31}P - 1H -Kopplung.

1.5.1 J_{PH} in Verbindungen des kovalentgebundenen, tetrakoordinierten Phosphors

Die Verbindungen des tetrakoordinierten Phosphors stellen den größten Anteil aller PH-Verbindungen. An ihnen sollen zunächst die Effekte, die eine Änderung des s-Charakters in der PH-Bindung und damit auch der Kopplung herbeiführen können, besprochen werden.

1.5.1.1 Effekt der Substituenten-Elektronegativitäten

Wolf, Houalla und Mathis (160) zeigten eindrucksvoll, daß die Bentsche Theorie der Rehybridisierung die Möglichkeit gibt die Variationsbreite der PH-Kopplung in den Verbindungen des vierfach koordinierten Phosphors zu verstehen. Die Substitution einer Alkyl-, Aryl- oder auch Amino-Gruppe in sekundären Phosphinoxiden durch eine elektronegrativere Alkoxy-Gruppe verstärkt den s-Charakter in den Bindungen zu den schwächer elektronegativen Resten, nämlich in der verbleibenden PC-(bzw. PN-) und der PH-Bindung und läßt die Kopplung ansteigen. Auch die Verteilung des zusätzlichen s-Charakters auf die beiden Bindungen zeigt sich. Beim zweiten Austauschschritt ist nur noch eine Bindung zu einem schwach elektronegativen Rest, die PH-Bindung, übrig, der nun der gesamte Effekt der Rehybridisierung zugute kommt. Solange der Elektronegativitätsunterschied zwischen den ausgetauschten Substituenten groß ist, steigt deshalb die Kopplung hier stärker an als im ersten Substitutionsschritt. Aus den

ebenfalls angegebenen ν_{PH} -Werten läßt sich der zur Kopplung völlig gleichartige Verlauf der IR-Banden erkennen (Tab.A1/2).

Tab.A1/2 Variation von J_{PH} und ν_{PH} in $\text{R}^1\text{-P}=\text{O}$ (160)
 H

R^1	R^2	J_{PH} [Hz]	Δ	ν_{PH} [cm^{-1}]	Δ
C_6H_{11}	C_6H_{11}	427		2287	
C_6H_{11}	OEt	515	88	2322	35
OEt	OEt	680	165	2437	115
Ph	Ph	490		2317 ^a	
Ph	OEt	565	75	(2341;2384) ^b	(24;67) ^c
OEt	OEt	680	115	2437	(96;53) ^c
$\text{N}(\text{Et})_2$	$\text{N}(\text{Et})_2$	561		2337	
$\text{N}(\text{Et})_2$	O-i-Pr	625	64	2387	50
O-i-Pr	O-i-Pr	674	49	2430	43

a in Zitat 160 nicht angegeben; entnommen aus Zitat 101.

b Dublett, siehe dazu Zitat 110, Seite 67.

c siehe b

Die in Abschnitt 1.2.3 gegebene Faustregel belegt darüberhinaus die allgemeine und erfolgreiche Anwendbarkeit des Konzeptes. Allerdings ist es nötig besonders auffallende Abweichungen der danach berechneten von den experimentellen Werten zu erläutern. Die systematischen Abweichungen der Phosphinoxide und -sulfide nach oben bzw. unten können so verstanden werden, daß die Elektronegativität nicht das ausschließliche Kriterium für die Hybridisierung des Phosphors und mithin die Größe der Kopplung darstellt ^{x)}. Die auf Grund der Elektronegativität der Substituenten

^{x)} Die Größe der Abweichungen beruht z.T. auf der willkürlichen Wahl der verwendeten, wohl weitestverbreiteten Elektronegativitätskala (164). In einer anderen Skala, der von Sanderson (179), ist der Elektronegativitätswert für Sauerstoff geringer (3,46) und der für Schwefel größer (2,66) als die Allred-Pachow-Werte (3,50 bzw. 2,44). Damit ließen sich die experimentellen Daten besser erreichen.

auf dem Phosphor hervorgerufene Ladung kann u.U. durch die Ausbildung einer π -Bindung teilweise ausgeglichen werden ^{x)} und damit wird ein anderer Elektronegativitätswert vorgetauscht. Der Ladungsausgleich ist in Phosphinoxiden offenbar weitergehend als in Phosphinsulfiden. Die UV-spektroskopisch festgestellte Senkung des π -Bindungsgrades beim Übergang von Phosphinoxiden zu -sulfiden (181) bestätigt das. Einen direkten Beleg für den Ladungsausgleich stellt die beobachtete Abnahme von J_{PH} in den wäßrigen Lösungen von Hypophosphoriger und Phosphoriger Säure bei abnehmender Säurekonzentration (103), sowie bei konstanter Phosphorkonzentrationen und Ionenstärke bei größer werdenden pH-Werten dar (Abb. A1/5; entnommen aus Zitat 102). J_{PH} nimmt in H_3PO_2 von 573 [Hz] ($pK_1=1,40$) bis 518 [Hz], in H_3PO_3 von 669 [Hz] ($pK_1=1,70$) über 629 [Hz] ($pK_2=6,22$) bis 567 [Hz] ab. Die mit der Gleichung A1-1 berechneten Werte seien zum Vergleich angegeben: $J_{PH} = 590$ Hz in H_3PO_2 und $J_{PH} = 720$ Hz in H_3PO_3 .

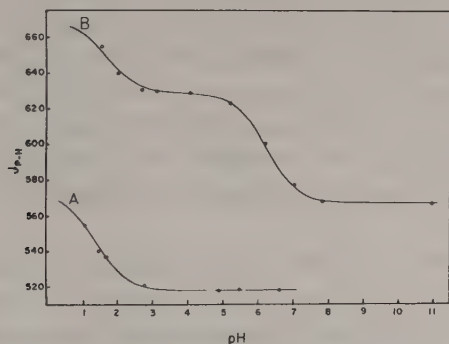


Abb. A1/5 J_{PH} [Hz] in H_3PO_2 (A) und H_3PO_3 (B) als Funktion des pH-Wertes.

^{x)} Die Protonen der Methylgruppen in Tetramethylphosphonium- und Trimethylamino-phosphoniumsalzen besitzen beispielsweise die gleiche chemische Verschiebung, obwohl Stickstoff elektronegativer als Kohlenstoff ist. Dies wird auf den durch die π -Bindung möglichen Ladungsausgleich zurückgeführt (180).

Umgekehrt wird die Beanspruchung freier Elektronenpaare am Liganden (z.B. Sauerstoff) in Abhängigkeit von deren Stärke zu einer mehr oder minder starken Aufrichtung der π -Bindung führen. Als Folge der veränderten Ladungs- und Hybridisierungsverhältnisse am Phosphor wird die Kopplung ansteigen. Dies vermögen trefflich die weit streuenden J_{PH} -Werte derselben Säuren bei Zugabe von Schwefelsäure zu illustrieren (Tab. A1/3).

Tab. A1/3 J_{PH} [Hz] in H_3PO_2 und H_3PO_3 , gelöst in H_2SO_4 ^a (82)

H_2SO_4 -Konzentration %	H_3PO_2	H_3PO_3
12,8	571,2	682,7
30,2	582,3	696,2
42,1	591,4	707,7
50,6	598,1	717,6
63,2	612,5	736,2
71,5	627,5	752,9
80,0	652,8	776,6
86,7	663,6	792,8
93,1	669,5	801,2
95,6	671,6	804,1
99,1	673,9	806,2

^a in Lösungen mit 2-5 m HClO_4 werden ähnliche Werte erhalten (102)

Mit steigender Acidität der Lösungen werden die Sauerstoffatome in zunehmendem Maße protoniert und die π -Bindung geschwächt, dementsprechend nimmt die Kopplung zu. Insgesamt ist die Variationsbreite mit 156 Hz bei Hypophosphoriger Säure und 280 Hz bei Phosphoriger Säure außerordentlich groß und würde starken Änderungen des s-Charakters in der PH-Bindung entsprechen. Die damit geforderten Aufweitungen der H-P-O-Winkel wären allerdings beträchtlich und werden für unwahrscheinlich gehalten (103).

Hier, wie auch bei den folgenden Verbindungen zeigt sich möglicherweise der Einfluß der effektiven Kernladung des Phosphors Z_p (Abschnitt 1.3) auf die PH-Kopplung. Die nach dem "s-Charakter-Konzept" geforderten übermäßigen Winkeländerungen wären damit zu vermeiden. Die Beanspruchung eines freien Elektronenpaares am Phosphinoxid-Sauerstoff in einer Donorbindung, wie sie in Komplexen mit Zinntetrahalogeniden (108) vorliegt, führt in Abhängigkeit vom Akzeptorvermögen des Bindungspartners ebenfalls zu einem mehr oder minder großen Anstieg der Kopplung. In den Komplexen $RR'P(H)O SnX_4$ ist er bei gegebenen Resten R und R' für $X = Cl$ immer größer als für $X = Br$ und in Übereinstimmung mit der Theorie der Rehybridisierung für $R = P' = OMe$ größer als für $R = Et$ und $R' = OMe, Pr, i-Pr$.

Am Dimethylester der Phosphorigen Säure wurde eine Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit der PH-Kopplung beobachtet (182). In Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid und Pyridin beträgt J_{PH} 695,6 Hz, steigt in Trifluoressigsäure auf 734,4 und sinkt in wäßriger Lösung bei pH 11,4 auf 627,3 Hz ab. Als Erklärung wird von den Autoren eine Solvation der PO-Gruppe, die über eine Beanspruchung der Elektronen aus O-2p- und P-3d-Orbitalen zur Änderung des s-Charakters in der PH-Bindung führt, angenommen. Aus der Abnahme von J_{PH} um 8,7 Hz bei Temperatursteigerung von -80 bis +120° wird auf eine Selbstassoziation bei tiefer Temperatur geschlossen. Allerdings macht das nur knapp 1,5 % (m.F. Fehlergrenze) aus.

1.5.1.2 Effekt der sterischen Verhältnisse.

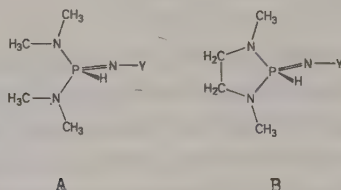
Die Einführung sperriger Gruppen sollte eine Aufweitung der Winkel am Phosphor und eine Neuverteilung des Phosphor-s-Orbitales auf die verschiedenen Bindungen bewirken. Bei Substitution solcher Gruppen nimmt die Kopplung ab, entsprechend dem erwarteten Absinken des s-Charakters in der PH-Bindung. Dabei ist die prozentuale Abnahme von J_{PH} in Verbindungen mit geringer Elektronegativitätssumme im allgemeinen größer als in Verbindungen mit hoher Elektronegativitätssumme (Tab. A1/4).

Tab.A1/4 $J_{PH} [Hz]$ und sterischer Effekt von R

R	R_3PH^+	$R_2P(H)S$	$R_2P(H)O$	$(RO)_2P(H)S$	$(RO)_2P(H)O$
H	548				669
Me	505,5	456	508; 490	655; 653	695;704;715
i-Pr	448; 455			642	685;690
But	470; 457	427	462		670;685;690
t-But	436				678;682;736
c-C ₆ H ₁₁	445; 455	454	427		

Bei Verminderung des Effektes der Elektronegativität (=Abnahme von $\sum\chi$) erhält der sterische Effekt der Substituenten größere Bedeutung. Als Extremfall sind die noch zu besprechenden Phosphine (Abschnitt 1.5.3) anzusehen. Insgesamt gesehen sind die durch die Größe der Substituenten bedingten Änderungen der Kopplung in Verbindungen des tetrakoordinierten Phosphors wenig charakteristisch, da häufig nicht die Größe des Substituenten allein, sondern die an ihm befindlichen Reste einen spürbaren Einfluß auf die Kopplung besitzen (vergl. Abschnitt 1.5.3). Dieser Einfluß läßt sich durch das Stichwort - Gruppenelektronegativität - kennzeichnen.

Eine Änderung der Phosphorhybridisierung läßt sich durch das Verknüpfen zweier Substituenten zum Ring erreichen (92).



Die cyclischen PH-Posphazene unterscheiden sich von den acyclischen nur durch den Ersatz zweier Methylprotonen durch eine C-C-Bindung. Der entstandene Fünfring besitzt einen Winkel NPN, der sich bei Planarität des

Ringes und normalen Bindungslängen ^{x)} zu etwa 100° abschätzen läßt und damit sicher kleiner ist als der der acyclischen Verbindungen. Als zwangsläufige Folge sinkt der s-Charakter der endocyclischen Phosphorbindungen, während er in den exocyclischen Bindungen ansteigt. Die Kopplungskonstanten J_{PH} der cyclischen Verbindungen liegen deshalb, trotz gleicher Elektronegativitätssumme, höher. Noch stärker als J_{PH} steigt J_{PNPH} , die über beide exocyclische Bindungen vermittelt wird, an (Tab.A1/5).

Tab.A1/5 ^{31}P - 1H -Kopplungskonstanten ^a in PH-Phosphazenen

Y	A		B	
	J_{PH} [Hz]	J_{PNPH} [Hz]	J_{PH} [Hz]	J_{PNPH} [Hz]
1) SO_2CF_3	606		641	
2) Tos	587		630	
3) $P(S)(OPh)_2$	583	3,5	618	13,1
4) $P(O)Ph_2$	575	3,2	599	13,7
5) $P(S)Ph_2$	564	4,0	611	14,0

a J_{PNCH_3} liegt in allen Verbindungen bei ca. 12 Hz, $J_{PNCH_2} = 8,2$ Hz bei Verbindung B/1

Sowohl in der cyclischen wie auch in der acyclischen Reihe steigt übrigens J_{PH} erwartungsgemäß mit zunehmenden elektronenziehendem Effekt von Y und auch die Lage der Schwingungsbande ν_{PH} zeigt etwa die gleiche Abhängigkeit. Die ringschlußbedingte Erhöhung der Kopplung findet jedoch kein Gegenstück in einer Verschiebung von ν_{PH} zu kürzeren Wellenlängen. In den Verbindungen 1 ist ν_{PH} gleich, in den Verbindungen 2,3,4 sinkt und in den Verbindungen 5 steigt ν_{PH} geringfügig an (183), vergl.S.28!

Die Kopplungskonstanten in Phosphoniumsalzen (Abschnitt 1.1, Tab.3) weichen stark von den Geraden, die durch die Faustregel (Abb.A1/3) und durch die Korrelation J_{PH}/ν_{PH} (Abb.A1/2) gegeben werden ab. Sie nehmen, vom

^{x)} Bei Torsion um die CC-Achse vergrößert sich der Winkel; Abstände in [Å], CC = 1,54; CN = 1,47; PN = 1,65.

PH_4^+ -Ion ausgehend, mit ansteigendem Substitutionsgrad und Substituentengröße ab und nähern sich damit den bezeichneten Geraden. Obwohl bei Substitution der Protonen durch Alkylgruppen die Kopplung auf Grund der Elektronegativitätsdifferenz ansteigen sollte, nimmt sie durch den sterischen Effekt bedingt ab. Dies steht im Einklang mit der Bentschen Theorie (169b) und veranlaßte H.Dreeskamp, H.Elser und C.Schumann (83) frühzeitig die dominierende Rolle des Fermi-Kontakttermes bei der PH-Kopplung anzunehmen.

1.5.2 J_{PH} in Phosphinkomplexen

Eine Gruppe von Verbindungen des tetrakoordinierten Phosphors bleibt noch zu besprechen, die Phosphinkomplexe. Ihre Kopplungskonstanten J_{PH} liegen bis auf wenige Ausnahmen in einem Bereich von 300-420 Hz, sie lassen sich mit der angegebenen Faustregel annähernd abschätzen. Die Dominanz des Fermi-Kontakttermes voraussetzend, kann eine genauere Betrachtung der Werte Aufschlüsse über die Hybridisierung des Phosphors und über die Art der Phosphor-Metall-Bindung geben.

Die Größe von J_{PH} , etwa zwischen dem Bereich der Phospine und dem der Phosphoniumsalze, zeigt, daß sich die Hybridisierung des Phosphors noch weiter als bei den Phosphinen von p^3 nach sp^3 hinbewegt hat. Der s-Charakter ist nicht in allen Bindungen gleich, sondern überwiegend in der Phosphor-Metall-Bindung konzentriert. Dies wird nach der Theorie der Rehybridisierung durch die allgemein geringe Elektronegativität der Metalle bedingt. Die Substitution von elektronegativen Resten sowohl am Metall als auch am Phosphor erzwingt eine andere Verteilung des P-s-Orbitales, die erwartete Verstärkung des s-Charakters in der PH-Bindung zeigt sich im Anstieg von J_{PH} .

	F_2HPBH_3	H_3PBH_3	$\text{H}_3\text{PBH}_2\text{X}$	X	H_3PBHX_2
J_{PH} [Hz]	467	372	389 ^a 405 ^a	Cl Br	413 ^b 420 ^a

a bei -20°C

b bei -60°C

Da Bor-Kerne magnetisch aktiv sind ^{x)}, läßt sich in Phosphinkomplexen mit Bor-Lewisäuren auch deren Kopplung mit dem Phosphor ^{xx)} beobachten, die weitere Aussagen über Bindungsverhältnisse gestatten sollte (Tab.1/6).

Tab.1/6 Kopplungen direkt gebundener Kerne in Borverbindungen und Phosphin-Borkomplexen

	$J_{31P1H} [Hz]$	$J_{11B1H} [Hz]$	$J_{31P11B} [Hz]$
$Na^+BH_4^-$ ^a		81	
$NH_4^+ [H_2P(BH_3)_2]^-$ ^b	321	90,5	60
Me_2HPBH_3 ^c	350	90	50
H_3PBH_3 ^d	372	104	27
F_2HPBH_3 ^e	467	103	49
F_3PBH_3 ^e		107	39
B_2H_6 (terminale H) ^f		133	
$(HNBH)_3$ ^a		136	

a Zitat 184

b Zitat 68

c Zitat 63

d Zitat 59

e Zitat 65

f Zitat 185, J_{BH} (Kopplung zum Brückenproton) beträgt nur 46 Hz

J_{PH} steigt bis auf eine Ausnahme entsprechend der Elektronegativität der Phosphorsubstituenten an. Die Umkehrung der Werte für Me_2HPBH_3 und H_3PBH_3 ist analog zu den Phosphoniumsalzen (Abschnitt 1.5.1.2)

x) ^{11}B (Kernspin $I = 3/2$) besitzt eine größere natürliche Häufigkeit (81,17 %) als ^{10}B (Kernspin $I = 3$).

xx) Bislang wurden nur $^{31}P^{11}B$ -Kopplungskonstanten angegeben.

durch die sterischen Verhältnisse bedingt. J_{BH} spiegelt beginnend beim BH_3^- -Ion, mit B-sp³-Hybridisierung bis zum Borazol, in dem das Bor sp²-hybridisiert ist, das Anwachsen des s-Charakters in der BH-Bindung wider (110). Interessant ist der Verlauf der PB-Kopplung, die unter der Annahme der Dominanz des Fermi-Kontakttermes für alle Kopplungen direkt gebundener Kerne (6) und dessen Zusammenhang mit dem s-Charakter einer Bindung dem Produkt der P- und B-s-Elektronendichten in der PB-Bindung proportional sein sollte. J_{PB} sollte in der Reihenfolge der anwachsenden J_{BH} (Verdichtung des s-Charakters in dieser Bindung) mit dem zunehmenden p-Charakter in der vom Bor zum Phosphor geknüpften PB-Bindung abnehmen. Dies ist für die drei ersten Verbindungen (Tab. A1/6), nicht aber für F_2HPBH_3 und F_3PBH_3 erfüllt. Der hohe J_{PB} -Wert in F_2HPBH_3 kann durch den aufgrund der Fluor-Substitution erfolgenden Anstieg des s-Charakters in der PB- und PH-Bindung (analog zu den in Tab. A1/2 genannten Verbindungen) interpretiert werden. J_{PB} sollte dann in F_3PBH_3 noch höher sein, könnte aber auch sinken, da der B-s-Charakter in der PB-Bindung durch den Anstieg von J_{BH} ausgewiesen weiter abnimmt. Diese Erklärung ist jedoch nur dann wirklich stichhaltig, wenn das noch nicht bekannte Vorzeichen der PB-Kopplung in allen angegebenen Verbindungen konstant ist. Bei einem Vorzeichenwechsel der PB-Kopplung, für den es Hinweise gibt (186; vergl. Abschnitt 1.7), ist der Vergleich der Absolutwerte von J_{PB} irreführend. Eine Entscheidung zwischen beiden Interpretationsversuchen ist noch nicht möglich.

1.5.3 J_{PH} in Phosphinen und im Phosphid-Ion

Die Kopplungskonstanten der Phosphine sind im Vergleich zu denen der Verbindungen des vierfach koordinierten Phosphors klein, sie bewegen sich im relativ engen Bereich von 170 - 230 Hz. Die Elektronegativität der Substituenten besitzt keinen erkennbaren oder nur einen geringen Einfluß auf die Größe der Kopplung. Nichtsdestotrotz läßt sich zeigen, daß die PH-Kopplung auch in Phosphinen weitgehend durch den s-Charakter in der PH-Bindung bestimmt wird, denn sowohl die Größenordnung als auch der Bereich der Kopplung sind aufgrund der Hybridisierung des Phosphors zu verstehen. Der größte Anteil der P-3s-Elektronen ist im freien Elektronenpaar zu finden, wie z.B. durch die sterischen Verhältnisse

(Tab.A1/8) oder durch die geringe Basizität der Phosphine (187; 169b) ausgewiesen wird. Da zur Ausbildung der Bindungen nur Orbitale mit geringem s-Anteil zur Verfügung stehen, ist es nicht verwunderlich, daß die Kopplung relativ klein ist. Weiterhin ist leicht einzusehen, daß elektronegative Substituenten nur geringen Einfluß auf die Kopplung besitzen, da sie mit der Elektronegativität 0 (null) des fehlenden Substituenten zu konkurrieren haben. Die Veränderungen der Kopplung beruhen hauptsächlich auf dem sterischen Effekt der Substituenten. Mit zunehmender Größe der Reste weitet sich der Bindungswinkel auf und steigt der s-Charakter in den Bindungen an. Das Anwachsen des s-Charakters in der PH-Bindung läßt sich in einigen wenigen Fällen, in denen die Strukturparameter bekannt sind, unter der Annahme des Zusammenfallens von Orbital- und Bindungsrichtungen (vergl.dazu Zitate 165; 173), aus den Bindungswinkeln HPH bzw. HPL und LPL berechnen^{x)} (188), z.B. aus dem HPH-Winkel α eines primären Phosphors wobei a_H^2 dem s-Charakter in der PH-Bindung darstellt.

$$\text{Gleichung A1-3} \quad \cos \alpha = \frac{a_H^2}{a_H^2 - 1} \quad a_H^2 = \frac{\cos \alpha}{\cos \alpha - 1}$$

In sekundären Phosphinen werden zur Berechnung von a_H^2 der HPL-Winkel β und der LPL-Winkel γ benötigt.

$$\text{Gleichung A1-4} \quad \cos \beta = \frac{a_H a_L}{[(1-a_H^2)(1-a_L^2)]^{1/2}} \quad a_H^2 = \frac{1}{1 - \frac{\cos \gamma}{\cos^2 \beta}}$$

^{x)} Der s-Charakter einer Hybridbindung läßt sich nach L.Pauling (189) auch aus der s-p-Promotionsenergie, die für die Valenzschalen aller Atome als konstant angenommen wird, und aus der Bindungsenergie der jeweiligen Bindung berechnen. Für die PH-Bindung im PH_3 erhält man einen s-Anteil von ca. 3,4 %. Der damit berechnete HPH-Winkel ist jedoch kleiner als der experimentelle (189). Zur Berechnung des s-Charakters in primären und sekundären Phosphinen (Tab.A1/8) fehlen die dazu benötigten Bindungsenergien.

Tab. A1/7 J_{PH} und s-Charakter der PH-Bindung ^a in Phosphinen

Phosphin	$\angle HPH$ ^b	$\angle LPH$ ^b	$\angle LPL$ ^b	$100 \cdot a_H^2$	J_{PH} [Hz]
PH_3 ^c	93,3 $\pm$ 0,2			5,65	182,2
$MePH_2$ ^d	93,4	97,5		5,75	187,83 $\pm$ 0,03
CF_3PH_2 ^e	96,7 $\pm$ 1,8	91,9 $\pm$ 1,9		10,7	199,9
Me_2PH ^f		96,9 $\pm$ 0,3	99,7 $\pm$ 0,3	7,75	191,03 $\pm$ 0,03
$(CF_3)_2PH$ ^g					218; 216-239
F_2PH ^g		96,3 $\pm$ 0,5	99,0 $\pm$ 0,2	7,16	182,4
Me_3P ^h			98,6; 99,1 $\pm$ 0,2 ⁱ		
$(CF_3)_3P$ ^j			99,6 $\pm$ 2,5		

a Berechnet mit den Gleichungen A1-3 und A1-4

b Winkel in Grad

c Zitat 163, Zitat 190

d Zitat 191

e Zitat 192

f Zitat 193

g Zitat 194

h Zitat 195

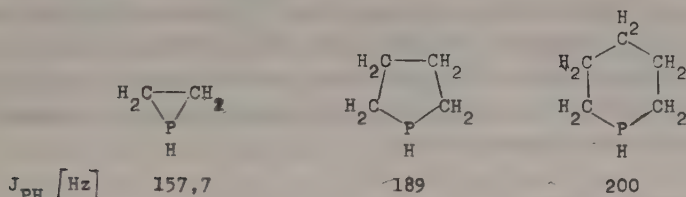
i Zitat 196

j Zitat 197

Beim Vergleich der Methyl- und Trifluormethyl-Phosphine wird doch ein Einfluß des elektronischen Effektes der Substituenten spürbar. Der Winkel LPH nimmt vom $MePH_2$ zum CF_3PH_2 zugunsten des Winkels HPH beträchtlich ab und J_{PH} steigt an. Noch stärker nimmt die Kopplung vom Me_2PH zum $(CF_3)_2PH_2$ zu. Auch in den folgenden Phosphinen bewirkt die erhöhte Elektro-negativität der Alkylgruppen einen Anstieg der Kopplung.

	$MePH_2$	$ClCH_2PH_2$	Et_2PH	$(NCCCH_2CH_2)_2PH$
J_{PH} [Hz]	187,8	206	191	195

Die Kopplungskonstanten cyclischer sekundärer Phosphine werden durch die Ringgröße und dem dadurch bestimmten Ringinnenwinkel am Phosphor bestimmt. Beim Übergang vom Drei- zum Fünf- und Sechsring steigt die Kopplung wie erwartet an.



Offenbar führt die Verkleinerung des CPC-Winkels aufgrund der Abstoßung des freien Elektronenpaares und der Bindungselektronen der PH-Bindung auch zur Verkleinerung des Winkels CPH. Strukturbestimmungen oder eine Analyse der ^{31}P - ^{13}C -Kopplung in den cyclischen Phosphinen wären außerordentlich wertvoll.

J_{PH} und $\delta^1\text{H}$ der Protonen im PH_3 sind geringfügig lösungsmittel-, konzentrations- und temperaturabhängig. Die Kopplung steigt mit steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, bzw. mit steigender Konzentration an (13). Der Grund dafür sind wohl in beiden Fällen Dipolassoziationen. Neuere Untersuchungen brachten eine gute Korrelation zwischen $\delta^1\text{H}$ und J_{PH} im $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ in verschiedenen Lösungsmitteln, jedoch keine befriedigende Beziehung zwischen den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel und der Kopplung (40). Die Autoren machen die Beanspruchung des freien Elektronenpaares durch Wasserstoffbrückenbildung für den Anstieg der Kopplung verantwortlich.

Die kleinsten aller PH-Kopplungen über eine Bindung werden im Natrium- und Kaliumphosphid, gelöst in Ammoniak, gefunden. Die Kopplungskonstanten ändern sich nicht in Abhängigkeit vom Kation, sie variieren jedoch im Temperaturbereich von 20° bis -60°C von 138,7 - 140,1 Hz. Diese kleinen Werte fordern zur Interpretation und Spekulation geradezu heraus. In der Reihe PH_4^+ -Ion, PH_3 , PH_2^- -Ion fällt J_{PH} von 548 stark bis auf 182,8 und 138,7 Hz ab. Im Sinne der bei Phosphinen gezeigten Beziehung zwischen dem Winkel HPH und der Größe von J_{PH} nimmt auch in der genannten

Reihe im ersten Schritt der Winkel HPH vom Tetraederwinkel ($\approx 109,5^\circ$) im PH_4^+ -Ion auf $93,3^\circ$ im PH_3 stark ab. Die Abstufungen von J_{PH} vergleichend, sollte der Winkel HPH auch im zweiten Schritt vom PH_3 zum PH_2^- -Ion weiter abnehmen. Gestützt wird diese Annahme durch die im Abschnitt 1.2.1 angestellte Betrachtung über $\delta^{31}\text{P}$ in dieser Reihe. Ein kürzlich (166) angegebener HPH-Winkel von 125° im PH_2^- -Ion kann - selbst wenn sich damit eine gute Übereinstimmung der experimentellen und der (theoretisch fundiert!) berechneten Kopplungskonstanten J_{PH} erreichen läßt - nicht ernst genommen werden.

Der Zusammenhang zwischen den Phosphorbindungswinkeln und J_{PH} kann, weil sich aus den Winkeln der s-Charakter der PH-Bindung berechnen läßt, als äquivalent zur Beziehung J_{PH} und s-Charakter der PH-Bindung, betrachtet werden. Von dieser Beziehung wird im nächsten Abschnitt (Abschnitt 1.5.4) noch zu sprechen sein.

1.5.4 J_{PH} in Phosphoranen

In Verbindungen des pentakoordinierten Phosphors könnten sich die Liganden prinzipiell auf zwei verschiedene Arten um das Zentralatom Phosphor gruppieren, nämlich in Form einer trigonalen Bipyramide oder als quadratische Pyramide. Nach bisherigen Untersuchungen, wobei auch die Kernresonanz einige Beiträge leisten konnte (198-206), ist nur eine Möglichkeit, die der trigonalen Bipyramide verifiziert. Sie ist durch eine geringe Konfigurationsstabilität gekennzeichnet. Der intramolekulare Platztausch der Liganden wird als Pseudorotation (207) (nach dem Berry- oder Turnstile-Mechanismus (208)) bezeichnet. Neben der Pseudorotation wurde allerdings auch schon ein intermolekularer Platzwechsel der Liganden beobachtet (206; 209).

1.5.4.1 Die Phosphorhybridisierung in Phosphoranen gezeigt am Beispiel der Halogenphosphorane

In Fluorphosphoranen sind axiale und äquatoriale Fluoratome nicht nur durch ihre chemischen Verschiebungen, sondern auch durch die Größe der

Kopplung mit dem zentralen Phosphor unterschieden (198; 201). Die Absolutwerte der Konstanten J_{PF} sind um etwa 100 Hz größer als die von J_{PF}^{ax} . Dieser Unterschied ist nach theoretischen Betrachtungen (210; 211) und Berechnungen des Bindungscharakters der verschiedenen Bindungen (212) zu erwarten. Der Phosphor liegt in der trigonalen Bipyramide als sp^3d^2 -Hybrid vor, das man sich in erster Näherung aus drei sp^2 - und aus zwei pd -Hybridorbitalen zusammengesetzt denken kann. Demnach enthalten Äquatoriale Bindungen einen größeren Anteil an s-Elektronen als axiale. Für die Bindungen PQl_{eq} , PF_{eq} und PF_{ax} im PF_3Cl_2 wurde ein s-Charakter von 27,9 %, 20,2 % und 16,7 % berechnet (212). Bei gleichartigen Substituenten sind Äquatoriale Bindungen etwas kürzer als axiale, z.B. PF_5 , $d_{PF_{ax}} = 1,549 \pm 0,005$ [Å], $d_{PF_{eq}} = 1,499 \pm 0,004$ [Å] (zitiert in 201). R.S.Drago und P.C.van der Voorn (212) fanden bei Berechnungen des s-Charakters im PF_5 nahezu eine Gleichverteilung der s-Elektronendichte auf axiale und Äquatoriale PF-Bindungen. Demnach beträgt der s-Charakter in jeder Bindung etwa 20 %, wobei in Abhängigkeit von der angenommenen Beteiligung unbesetzter P-3d-Orbitale geringfügige Schwankungen auftreten können. Sind Substituenten unterschiedlicher Elektronegativität an den Phosphor gebunden, so sind die elektropositiveren in Äquatorialer Lage angeordnet (210-212). Abweichungen von dieser Regel treten auf, wenn der Phosphor Teil eines bicyclischen Systems mit kleiner Ringgröße ist (213; 214). Jeder der beiden Ringe hält aus sterischen Gründen eine axiale und eine Äquatoriale Position besetzt, so daß selbst das elektronegative Fluor in die Äquatoriale Bindung gedrängt wird.

1.5.4.2 J_{PH} und s-Charakter der PH-Bindung in PH-Phosphoranen

PH-Phosphorane kennt man nur als Fluor- und als Spirophosphorane. Bereits ein kurzer Blick auf die in den Tabellen 13; 14 (Abschnitt 1.1) zusammengestellten Verbindungen zeigt, daß der Wasserstoff von den übrigen Substituenten an Elektronegativität regelmäßig übertroffen wird. Da in der trigonalen Bipyramide elektropositive Substituenten in den Äquatorialen Bindungen, in denen sich die s-Elektronendichte konzentriert, gebunden sind, können die Kopplungskonstanten J_{PH} hohe Werte annehmen. Sie

lassen sich mit der Gleichung A1-2 (Abschnitt 1.2.3) recht gut abschätzen.

	$\text{Me}_2\text{P}(\text{F})_2\text{H}$	$\text{Me}(\text{i-ButHN})\text{P}(\text{F})_2\text{H}$	$(\text{MeHN})_2\text{P}(\text{F})_2\text{H}$
J_{PH} [Hz] experimentell	733	760	837
J_{PH} [Hz] berechnet	760	817	874

Sind neben dem Wasserstoff in den äquatorialen Bindungen ebenfalls stark elektronegative Reste gebunden, steigt J_{PH} bis über 1000 Hz an.

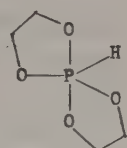
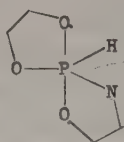
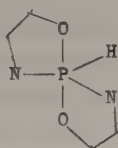
	$\text{Me}(\text{EtO})\text{P}(\text{F})_2\text{H}$	$\text{MeF}\text{P}(\text{F})_2\text{H}$	$\text{F}_2\text{P}(\text{F})_2\text{H}$
J_{PH} [Hz] experimentell	850	860 ^a	1093 ^b ; 1115 ^b
J_{PH} [Hz] berechnet	860	920	1080

a bei -50° C

b zwischen -90° und -50° C

In PH-Fluorophosphoranen mit wenigstens drei Fluoratomen findet ebenso wie in derartig substituierten Fluorophosphoranen (198-202) ein rascher intramolekularer Austausch der axial und der äquatorial gebundenen Liganden statt. Im ^{31}P -Spektrum des MeF_3PH ist bei Raumtemperatur nur ein Quintett zu erkennen, dessen Abstände dem arithmetischen Mittel, der bei -50° bestimmbaren Kopplungskonstanten J_{PH} , J_{PF} und J_{PF} , entsprechen (137). Die durch die Pseudorotation vorgetäuschte Äquivalenz des Protons und der drei Fluor kann bei genügender Abkühlung aufgehoben werden. Im F_4PH kann dagegen auch bei tiefen Temperaturen die Pseudorotation nicht unterdrückt werden. Selbst bei -114° besteht das Protonenspektrum dieser Verbindung aus einem weiten Dublett, $J_{\text{PH}} = 1092$ Hz, das durch die Kopplung mit vier "äquivalenten" Fluoratomen zu einem Quintett, $J_{\text{FH}} = 91$ Hz aufgespalten wird (135; 136).

In den PH-Phosphorspiro (4,4) nonanen hält jeder der beiden über den Phosphor verknüpften Fünfringe, um den für ihn ungünstigen bi-äquatorialen Bindungswinkel von 120° zu vermeiden, je eine axiale und eine äquatoriale Position der trigonalen Bipyramide besetzt. Das Proton muß also, eine Strukturbestimmung bestätigt dies (215), in der Äquatorial gebunden sein. In 34 von insgesamt 35 in Tabelle 14, Abschnitt 1.1, zusammengestellten Phosphaspiranen ist die Elektronegativität der P-gebundenen Ligandatome hoch. Ihre Elektronegativitätssumme schwankt nur um knapp eine Einheit.

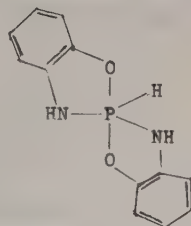
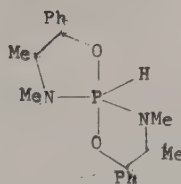
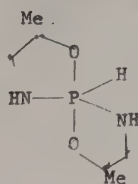
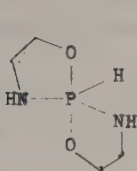


J_{PH} [Hz] berechnet 754

797

840

Die Kopplungskonstanten J_{PH} bewegen sich, erwartungsgemäß hoch, in dem engen Bereich von 730 - 840 Hz. Sie sollten an sich aufgrund der Elektronegativitätsdifferenzen unterschieden sein, doch werden sie auch durch die an den Ringen befindlichen Substituenten beeinflusst. Z.B. besitzen phenylsubstituierte Verbindungen größere Kopplungskonstanten als alkylsubstituierte. Sind zwei Glieder im Fünfring noch einmal Teil eines o-Phenylenringes, steigt J_{PH} noch stärker an (101; 143-145; 147).

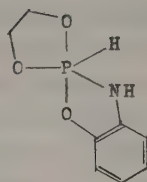
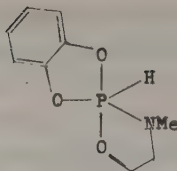
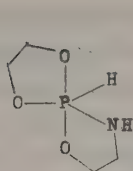


J_{PH} [Hz] 732; 751; 768

744; 740

774

829



J_{PH} [Hz]

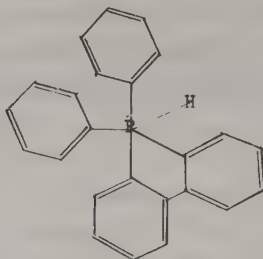
780

807

803; 822

Bedeutend komplizierter als die Protonenspektren der acyclischen Phosphorane sind die der bicyclischen bei Pseudorotation, da wegen der besonderen sterischen Verhältnisse zwei Arten des intramolekularen Ligandenaustausches zu beobachten sind (150; 205). Eine jüngst erschienene Publikation (208) befaßt sich eingehend mit diesem Problem.

Wie bereits im Abschnitt 1.2.2 erwähnt gibt es ein PH-Phosphaspiran (142) das im Vergleich zu den übrigen Phosphaspiranen mit seinen Werten J_{PH} und ν_{PH} stark von den üblichen Bereichen beider Größen abweicht. Seine Kopplungskonstante läßt sich durch den Zusammenhang J_{PH}/ν_{PH} nicht abschätzen, wohl aber mittels der Gleichung A1-2 (Abschnitt 1.2.3) berechnen.



J_{PH} Hz experimentell 482

J_{PH} Hz berechnet 480

Obwohl das Proton auch hier nur äquatorial gebunden sein kann, die Kopplung zum Phosphor also aufgrund des höheren s-Charakters äquatorialen Bindungen groß sein sollte, ist sie klein. Die Lösung des Problems wurde

schon angedeutet. Bei völlig gleichen Substituenten ist die s-Elektro-
nendichte in allen Bindungen etwa gleich (vergl. PF_5 , Abschnitt 1.5.4.1)
und sollte daher bei der geringen Elektronegativitätsdifferenz des Koh-
lenstoff ($\chi_{\text{C}} = 2,6$)^{x)} und des Wasserstoff ($\chi_{\text{H}} = 2,2$) in der PH-Bindung
dieses Spirans auch etwa nur 20 % betragen. Vergleicht man die Kopplungs-
konstante, $J_{\text{PH}} = 482 \text{ Hz}$, mit der im PH_4^+ -Ion, $J_{\text{PH}} = 548 \text{ Hz}$, in dem jede
PH-Bindung einen s-Anteil von 25 % besitzt, so gewinnt diese Annahme an
Gewicht. Trotz gewisser Unregelmäßigkeiten (Abschnitt 1.5.1.1) kann da-
her eine lineare Beziehung zwischen dem s-Charakter der PH-Bindung und
der PH-Kopplung angenommen werden (Abschnitt 1.6.2). Im Lichte dieser
Beziehung wird auch die Größe von J_{PH} in allen übrigen Phosphoranen bes-
ser verständlich, sollte man doch für eine ideale sp^2 -Hybridbindung in
Äquatorialer Lage einen s-Charakter von 33 % und damit eine PH-Kopplungs-
konstante von 730 Hz erwarten. In der Tat werden Kopplungskonstanten die-
ser Größe und darüber gefunden. Da der Wasserstoff in allen Phosphoranen
der elektropositivste Ligand ist, kann im Sinne der Bentschen Theorie
der Rehybridisierung durchaus ein noch höherer s-Charakter (>33 %) für
die PH-Bindung angenommen werden.

1.5.5 J_{PH} in Phosphaten des hexakoordinierten Phosphors

Bislang sind nur fünf Phosphate des hexakoordinierten Phosphors mit einem
P-gebundenen Proton bekannt, wovon drei sich durch das Kation und die
Anordnung der Substituenten unterscheiden (151-154). Als Phosphorsubsti-
tuenten treten neben dem Proton nur Fluoratome und CF_3 -Gruppen auf. Der
hoch elektronegativen Substitution entsprechend erreichen die Kopplungs-
konstanten J_{PH} beträchtliche Werte.

Phosphate ^{a,b}	F_5PH	$\text{CF}_3\text{F}_4\text{PH}$	$(\text{CF}_3)_2\text{F}_3\text{PH}$
$J_{\text{PH}} [\text{Hz}]$	955	965; 943 ^c ; 789	622

^a Kaliumsalze, außer c

^b zur Struktur der Phosphate vergl. Abb. A1/5

^c Dimethylammoniumsalz

^{x)} vergl. Fußnote S.30

Entgegen der Regel, die besagt, daß die PH-Kopplung mit steigender Koordinationszahl am Phosphor zunimmt (101, S. 122-124), sind die J_{PH} -Werte in den Phosphaten des hexakoordinierten Phosphors keineswegs höher, sondern allgemein bestenfalls so hoch wie die der Verbindungen des pentakoordinierten Phosphors. Die Kopplungskonstante im F_5PH^- -Ion ist mit 955 Hz um gut 100 Hz kleiner als die in dem um ein Fluor ärmeren F_4PH . Mit der Substitution durch CF_3 -Gruppe fällt die PH-Kopplung stark ab, wobei allerdings im $CF_3F_4PH^-$ -Ion differierende Werte zu beobachten sind. Für die Streuung ist einerseits der Wechsel des Kations, andererseits die Anordnung der Substituenten um den Phosphor verantwortlich (Abb. A.1/5). Die sechs Substituenten umgeben den Phosphor in der Form eines (mehr oder minder verzerrten) Oktaeders, wobei der Phosphor die sp^3d^2 -Hybridisierung erreicht. Die Anordnung der Substituenten im Oktaeder ist nur beim F_5PH^- -Ion von vornherein klar, für das $CF_3F_4PH^-$ -Ion sind zwei Isomere und für das $(CF_3)_2F_3PH^-$ -Ion deren drei möglich, Abb. A.1/5.

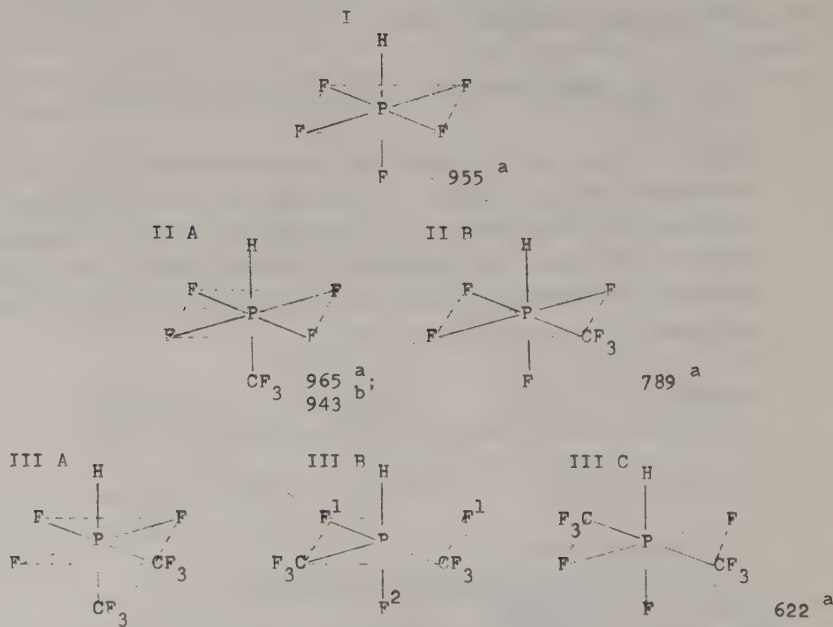


Abb. A.1/5 J_{PH} [Hz] und Struktur in Kalium ^a - und Dimethylammonium ^b - Fluorophosphaten.

Durch Interpretation der linienreichen, doch einfachen (1.Ordnung) ^{19}F -Spektren können die Isomeren unterschieden und die Positionen der Liganden festgelegt werden (151-153). Vom $\text{K}^+ \text{CF}_3\text{F}_4\text{PH}^-$ werden beide Isomere (II A, B) gefunden, das gleiche $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+$ -Salz existiert nur in der Form mit der Trans-Stellung des Protons und CF_3 -Gruppe (II A). Von den drei möglichen Isomeren des $(\text{CF}_3)_2\text{F}_3\text{PH}^-$ -Ions wird nur eines gefunden, wobei es sich nach Ansicht der Autoren (152) um das mit zueinander trans-stehenden CF_3 -Gruppen handelt (III C).

Nunmehr wird der Verlauf der PH-Kopplung erheblich klarer. Substitution von CF_3 -Gruppen in der Cis-Stellung zum Proton vermindert J_{PH} in beiden Substitutionsschritten um die praktisch gleichen Beträge von 166 und 167 Hz.

K^+ -Phosphate	F_5PH	cis- $\text{CF}_3\text{F}_4\text{PH}$	cis- $(\text{CF}_3)_2\text{F}_3\text{PH}$
$J_{\text{PH}} \text{ [Hz]}$	955	789	622

Tritt dagegen CF_3 -Gruppe in der Trans-Stellung zum Proton ein, so ändert sich J_{PH} bei geringfügigen Kationeneffekt nur sehr wenig. Die große Differenz zu J_{PH} des Cis-Isomeren (II B) läßt sich im Sinne der Bentschen Regel ^{x)} (Abschnitt 1.3) durch eine unterschiedliche Verteilung des atomaren s-Charakters auf die Oktaederbindungen interpretieren. Das sp^3d^2 -Hybrid des Phosphors im F_5PH^- und im $\text{CF}_3\text{F}_4\text{PH}^-$ -Ion kann man sich in erster Näherung aus einem sp- und zwei pd-Hybridorbitalen zusammengesetzt denken. Dabei sind die trans-stehenden Substituenten H und F bzw. CF_3 über das "sp-Hybridorbital", die vier F-Atome über die beiden "pd-Hybridorbitale" gebunden. Im $\text{CF}_3\text{F}_4\text{PH}^-$ -Ion (II B) wird die Ausbildung einer sp-Hybrid-Achse wegen der Cis-Stellung der elektropositiven Substituenten nicht begünstigt, sp^2 -Hybridbindungen kommen hier den sterischen Verhältnissen besser entgegen. Die Kopplungskonstante, $J_{\text{PH}} = 789 \text{ Hz}$, paßt beispielsweise gut in den J_{PH} -Bereich (750-850 Hz) ebenfalls sp^2 -hybridisierter, vergleichbar substituierter Fluorphosphoranen (Abschnitt 1.5.4.2). Im $(\text{CF}_3)_2\text{F}_3\text{PH}^-$ -Ion sollte nach der vermuteten Anordnung der Substituenten (152) zu deren Bindung an den Phosphor sp^2 -Hybridorbitale noch besser ge-

^{x)} Die Regel befaßt sich mit Verbindungen des tetrakoordinierten Phosphors (Abschnitt 1.3).

eignet sein. Die Kopplungskonstante liegt mit 622 Hz aber schon deutlich unter dem Bereich der J_{PH} -Werte, den man für sp^2 -Hybridbindungen erwartet, sie paßt an sich viel besser in den Bereich P- sp^3 -hybridisierter Verbindungen mit elektronegativen Substituenten (Tabellen 6 und 7, Abschnitt 1.1). Eine diese Hybridisierung begünstigende Anordnung der elektropositivsten Substituenten im $(CF_3)_2P_3PH^-$ -Ion enthält das Isomere III P, in dem beide CF_3 -Gruppen sowohl zum Wasserstoff als auch zueinander cis stehen. Eine nochmalige Überprüfung des ^{19}F -Spektrum auf magnetische Nichtäquivalenz der chemisch äquivalenten, cis-stehenden CF_3 -Gruppen (gleiches gilt auch für die Fluoratome F^1), wie sie im Isomer III B auftritt, könnte Klarheit bringen.

1.6 Verschiedene Element- 1H -Kopplungen

1.6.1 Normierung der Kopplungskonstanten

Die in der Einführung gegebene Gleichung I beschreibt die Kopplung als eine an Elektronen gebundene Wechselwirkung der Kerne. Will man die experimentellen Größen J_{EH} der Kopplung verschiedener Elemente mit einem direkt gebundenen Proton miteinander vergleichen, um die Kopplung als Maß der elektronischen Wechselwirkung zu bestimmen, ist es nötig die spezifischen Eigenschaften der beteiligten Kerne zu eliminieren. Dies sind μ_N , die magnetischen Momente der Kerne und ihre Spins I_N . Das Verhältnis μ/I wird als magnetogyrisches Verhältnis γ bezeichnet. Da jeder Term der Gleichung I dem Produkt $\gamma_N \gamma_N$ proportional ist (1;2), müssen die experimentellen Kopplungskonstanten durch dieses Produkt geteilt werden. Dies wird als Normierung der Kopplungskonstanten bezeichnet. Normierte Kopplungskonstanten, auch reduzierte Kopplungskonstanten K genannt werden leider verschieden angegeben (6; 216; 217). Eine viel verwendete Angabe wurde von Pople und Santry (6) vorgeschlagen,

$$K_{NN} = J_{NN} \cdot 2\pi/\hbar (\gamma_N \gamma_N) [cm^{-3}]$$

Die Einheit der reduzierten Kopplungskonstante ist cm^{-3} . Typische Werte von K direkt gebundener Kerne liegen zwischen 10^{21} und $10^{24} cm^{-3}$ (218). Ich ziehe einen Vorschlag von Dreeskamp (83) vor, Kopplungskonstanten

zu normieren ohne die Einheit [Hz] zu verändern. Durch Division mit dem Verhältnis der Quadrate von μ_K (Kernmagneton) und $\hbar(h/2\pi)$ wird das Produkt $\gamma_N \gamma_{N'}$ eine dimensionslose Zahl. Die normierte Kopplungskonstante J' behält dann die Einheit [Hz], was doch als sinnvoll erscheint.

$$J'_{NN'} = \left(J_{NN'} / \gamma_N \gamma_{N'} \right) / \mu_K^2 / \hbar^2 \text{ [Hz]}$$

Da nicht nur Kopplungskonstanten, sondern auch die kernmagnetischen Momente ein positives oder negatives Vorzeichen besitzen (1; 2), können die experimentellen und die normierten Kopplungskonstanten verschiedene Vorzeichen besitzen. Dies soll am Beispiel einer durch Anwendung von Doppelresonanz (8; 9) erfolgten Bestimmung der relativen Vorzeichen (10) im $(CF_3)_2 P^{15}NH_2$ gezeigt werden (219).

Kopplung	$J_{exp} \text{ [Hz]}$	reduzierte Kopplungskonstante (6)
		$K \cdot 10^{-20} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$
$^{31}P - ^{15}N$	+52,60	-106,75
$^{15}N - ^1H$	-85,64	+ 70,36

Da das kernmagnetische Moment des Stickstoffs ^{15}N , im Gegensatz zu dem des Phosphors ^{31}P und des Protons negativ ist, kommt es bei der Normierung zur Vertauschung der Vorzeichen. Die angegebenen Vorzeichen beruhen auf der Annahme (219), daß J_{PN} positiv ist (vergl.dazu Einführung).

1.6.2 Vergleich der ^{31}P - 1H -Kopplung mit anderen Element- 1H -Kopplungen

Von allen Kopplungen direkt gebundener Kerne ist wohl die Kopplung des Kohlenstoffisotopes ^{13}C mit dem Proton die am häufigsten untersuchte (vergl.dazu Zitat 2, S.1011 ff). Ihre Kopplungskonstanten lassen sich nur in den 1H -Spektren organischer Verbindungen als der Abstand der allgemein als " ^{13}C -Satelliten" bezeichneten Linien leicht bestimmen und stehen deshalb in großer Zahl zur Verfügung. J.N.Shoolery (220) und N.Müller und D.E.Pritchard (173) fanden gleichzeitig den Zusammenhang zwischen J_{CH} und dem s-Charakter in der CH-Bindung. In der Reihe CH_4 , C_2H_4 und C_2H_2 an-

dert sich die Hybridisierung des Kohlenstoffes von sp^3 über sp^2 bis sp , wobei J_{CH} von 125 über 157 bis 250 Hz ansteigt. Änderungen der Kopplung bei formal gleicher Hybridisierung des Kohlenstoffes können durch die substitutionsbedingten Änderungen des s-Charakters in der CH-Bindung erklärt und auch durch Einbeziehen experimenteller Parameter, z.B. Bindungslänge und Bindungswinkel, und empirischer Parameter, z.B. die Elektronegativität der Substituenten, berechnet werden (173; 221; 222).

Wie in den Abschnitten 1.2 bis 1.5 gezeigt werden konnte, läßt sich der Zusammenhang zwischen J und s-Charakter recht gut auf die PH-Kopplung ausdehnen. Wegen des Mangels an experimentellen Daten zur Berechnung des s-Charakters läßt er sich kaum exakt beweisen, aber in der Regel durch den Zusammenhang zwischen J_{PH} und den Substituenteneinflüssen logisch begründen.

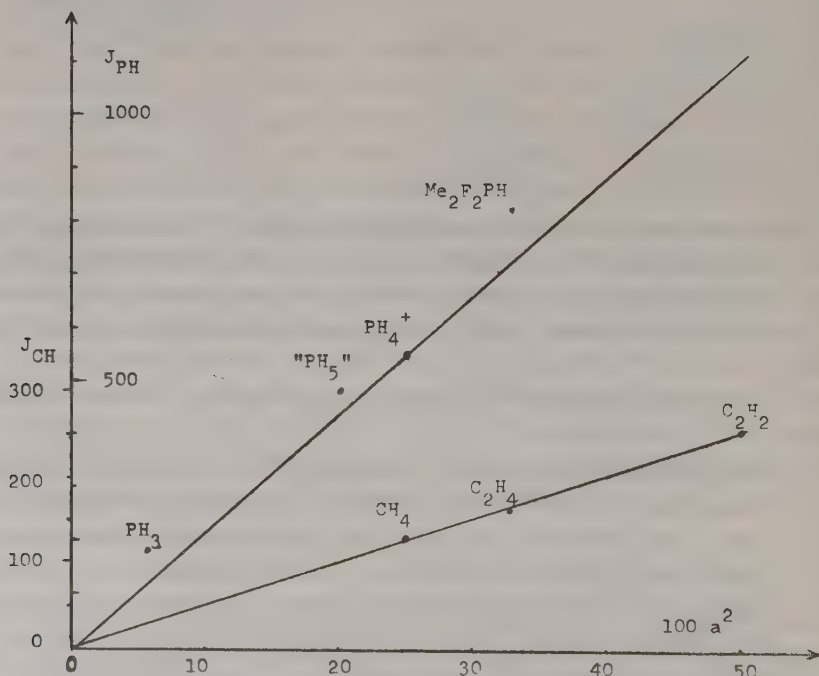


Abb. A1/6 Zusammenhang zwischen J_{PH} bzw. J_{CH} und s-Charakter (in Prozent) der PH- bzw. CH-Bindungen, vergl. Text. Zu "PH₅" vergleiche man Abschnitt 1.5.4.2, zu PH₃ Abschnitt 1.5.3.

In der Abb. A1/6 wird versucht den Zusammenhang zwischen J_{PH} und dem s-Charakter in der PH-Bindung wiederzugeben, wobei zum Vergleich die drei oben genannten J_{CH} -Werte unter Berücksichtigung der im Abschnitt 1.6. dargelegten Bedingungen, hier nur mit dem durch μ_p/μ_c normierten Skalenmaßstab, eingezeichnet sind. Die unübersehbare Beziehung zwischen Kopplung und s-Charakter bestätigt durchschaubar die postulierte Dominanz des Fermi-Kontakttermes (3; 4), also desjenigen Kopplungsbeitrages, der sich auf die Beteiligung der am Kernort befindlichen Elektronen stützt. Die Nützlichkeit des Zusammenhanges bei der Interpretation von Kopplungskonstanten kann als unbestritten gelten, birgt aber die Gefahr in sich bei allzu simpler Verwendung andere, ebenfalls den Fermi-Kontaktterm stützende Effekte zu vernachlässigen (174; 175). M. Karplus und D.M. Grant (174) zeigten, daß der sogenannte "ionische Charakter" (Bindungspolarität!) der EH-Bindungen in der Reihe BH_4^- , CH_4 und NH_4^+ die entsprechenden EH-Kopplungen beeinflusst. Davon ausgehend konnten D.M. Grant und W.M. Litchman (175) die Kopplungskonstanten J_{CH} in halogensubstituierten Methanen ohne den s-Charakter in der CH-Bindung zu berücksichtigen allein durch die Änderungen der Bindungspolarität und effektiven Kernladung des Kohlenstoffes berechnen.

Beim Austausch des Kohlenstoffes gegen die schweren Elemente der IV. Hauptgruppe wurde die Abhängigkeit der E-H-Kopplung von der Ordnungszahl Z des Elementes (223-225) gefunden, wobei mit steigendem Z die normierten Kopplungskonstanten zunehmen. Dies wird auch in der Abb. A1/6 in der verschiedenen Steigung der beiden Geraden erkennbar. Diese Abhängigkeit läßt sich in verschiedener Weise darstellen (223; 224), wobei die von L.W. Reeves (223d) gewählte wegen ihrer einfachen Form besticht.

$$(J_{XH} / \gamma_X \gamma_H)^{1/2} = 0,200 Z_X + 3,000$$

Die durch unterschiedliche Substitution bedingten Veränderungen der Kopplungskonstanten K_{EH} lassen sich mit sogenannten "Deviation-" Parametern kalkulieren (223c). Die normierten Kopplungskonstanten der isosteren Verbindungsreihen BH_4^- , CH_4 und NH_4^+ , sowie AlH_4^- , SiH_4 und PH_4^+ liegen auf zwei einander parallelen Geraden, deren Steigung aber von der Steigung der durch die Gleichung oben gegebenen Geraden abweicht (223e). Die zweite Möglichkeit die Kopplung in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des mit dem Proton koppelnden Elementes darzustellen fand H. Dreeskamp (224) durch Auftragen der normierten Kopplungskonstanten gegen die Ordnungszahl

len Z im doppelt logarithmischen Maßstab. Übereinstimmend jedoch wurde gefunden, daß sich die Abhängigkeit der normierten Kopplungskonstanten von der Ordnungszahl des Elementes als Folge der s-Elektronendichte des Elementes am Kernort interpretieren läßt (223-225). Die s-Elektronendichte kann aus Hartree-Pock-Berechnungen oder aus den in Atomspektren bestimmbareren Hyperfein-Wechselwirkungskonstanten abgeschätzt werden und zeigt eine auffallend gute Korrelation mit den normierten Kopplungskonstanten. Dies wird als eine Bestätigung der dominierenden Rolle des Fermi-Kontakttermes gewertet. Die Möglichkeit der Werte der Kopplung eines beliebigen Elementes mit einem direkt gebundenen Proton zu berechnen sollte durch die folgende Gleichung, die sich ausschließlich auf den Fermi-Kontaktterm stützt, gegeben werden (172).

$$J_{EH} = \frac{1}{3h} \left(\frac{16\pi}{3} \frac{\hbar}{a} \right)^2 \frac{\gamma_E \gamma_H}{\Delta E} E_{ns}^2(0) H_{1s}^2(0) a^2 N^2$$

Die Gleichung enthält die bekannten Konstanten $\hbar$, μ_B (Bohrsches Magneton), γ_E und γ_H (die magnetogyrischen Verhältnisse der Kerne E und H) und ΔE die mittlere Tripletanregungsenergie. Bei den variablen Parametern stehen $E_{ns}^2(0)$ und $H_{1s}^2(0)$ für die Dichten der s-Valenzelektronen an den jeweiligen Kernorten, a^2 für den s-Charakter in der EH-Bindung und N^2 für den Einfluß der Bindungspolarität ("ionischer Bindungscharakter"). In den Parametern a und N gehen die Substituenteneinflüsse, wie vorangehend beschrieben, ein. Der Term $E^2(0)$ soll die von L.W.Reeves (223) festgestellte Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z wiedergeben. Berechnungen mittels der Gleichung wurden allerdings nicht durchgeführt (172), sie würden vermutlich wegen der Fehlerbreite der angegebenen Parameter nur Näherungswerte ergeben.

1.7 ³¹P-Element-Kopplungen

Kopplungen des Phosphors mit direkt gebundenen Elementen wurden wegen der Reichhaltigkeit der Phosphorchemie in großer Zahl gefunden (vergl. Tab. A1/8) und auch zum Teil bereits zusammenfassend referiert (201; 218; 226-230). Die Kopplungskonstanten J_{PE} variieren sehr stark und nehmen, vorallem wenn schwere Übergangs-Metalle beteiligt sind, außerordentlich hohe Werte -

mehrere tausend Hz - an (230). Erheblich mehr Interesse als die Größen von J_{PE} verdienen aufgrund theoretischer Betrachtungen die Vorzeichen der normierten Kopplungskonstanten J'_{PE} (226). Danach werden für die Kopplung des Phosphors mit direkt gebundenen Elementen nämlich sowohl positive als auch negative Kopplungskonstanten erwartet, wobei das positive Vorzeichen bei Kopplung mit Elementen der I.-IV., das negative bei Kopplung mit Elementen der VI. und VII. Hauptgruppe auftreten sollte. Diese Vermutung wird durch experimentelle Ergebnisse bestätigt, in Tab.A1/8 wird ein Überblick über die Vorzeichen einiger normierter Kopplungskonstanten J'_{PE} gegeben.

Tab.A1/8 Vorzeichen einiger normierter Kopplungskonstanten J'_{PE} ^a

Element	$J'_{P^{III}E}$	J'_{P^VE}	Literatur
¹ H	+	+	vergl.Abschnitt 1.4
¹¹ B		b	vergl.Abschnitt 1.5.2
¹³ C	- ^c	+	88; 227; 228; 231; 232
¹⁵ N	(-) ^d	-	219; vergl.Abschnitt 1.6.1
¹⁷ O	b	b	27
¹⁹ F	-	-	233-237
²⁷ Al		b	238
²⁹ Si	-		232
³¹ P ^{III}	-	-	
³¹ P ^V	-	+ ^e	14; 122; 239; 71
⁷⁷ Se	-	-	240
¹¹⁹ Sn	+		218; 232
¹⁹⁵ Pt		+ ^f	218

a bezogen auf das absolut positive Vorzeichen von $^1J_{CH}(10)$

b nur experimentelle Größen, aber keine Vorzeichen bestimmt

c die Kopplung ist klein und wird möglicherweise in Abhängigkeit von der Substitution am Phosphor auch positiv (227)

d nicht auf das Vorzeichen von $^1J_{CH}$ bezogen, vergl.a

e das Vorzeichen ist noch nicht für alle J_{PH} -Werte gesichert, vergl. folgenden Text

f in vielen anderen R_3P -Metallkomplexen (M=Co,Cu,Rh,W,Hg) wurden nur experimentelle Größen, aber keine Vorzeichen bestimmt (230)

Das Vorzeichen von J'_{PE} hängt demnach nicht nur vom Platz des Elementes im Periodensystem, sondern auch von der Wertigkeit des Phosphors ab. In Übereinstimmung mit einer bereits zitierten Regel (Abschnitt 1.4) ist J'_{PE} bei einer P-E-Elektronegativitätsdifferenz $>1,5$ Einheiten negativ, so ist z.B. J'_{PF} in P^{III} - wie auch in P^V -Verbindungen negativ. Abweichend von der Regel treten bei geringerer Elektronegativitätsdifferenz beide Vorzeichen auf, wobei, nur als Trend erkennbar, das positive Vorzeichen in P^V -Verbindungen überwiegt. Die Kopplung mit dem Proton stellt dabei offenbar eine Ausnahme dar.

Negative Kopplungskonstanten lassen sich weder mit dem "s-Charakter-Konzept" erklären, noch mit der im vorigen Abschnitt angegebenen Gleichung berechnen. Sie konnten erstmals von Pople und Santry (6) berechnet werden, wobei sie die mittlere Triplettanregungsenergie ΔE durch eine Summation über die einzelnen Anregungsenergien ersetzten. Die mangelnde Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Größen erzwang jedoch weitere Verbesserungen der MO-Rechnungen (241; 242). Eine relativ einfache Erklärung für das Auftreten negativer Kopplungskonstanten konnten C.J. Jameson und H.S. Gutowsky (226; 227) geben. Die Kopplung der Kerne N und N' wird in erster Näherung durch die Kernspin-Elektronenspin-Wechselwirkungen nach dem Fermi-Kontaktmechanismus bestimmt, die beiden anderen Mechanismen (erster und zweiter Term der Gleichung I) können aber bei schweren Kernen an Bedeutung gewinnen. Die Fermi-Kontaktenergie A_N am Kern N (gleiches gilt für N') muß man sich aus zwei Beiträgen zusammengesetzt denken.

$$A_N = A_N(s) + A_N(\text{core pol})$$

$A_N(s)$ ist die direkte Fermi-Kontaktenergie, die auf der Dichte der Valenz-s-Elektronen am Kernort beruht und positiv ist. $A_N(\text{core pol})$ ist eine indirekte Fermi-Kontaktenergie, die durch Wechselwirkung mit (durch Bindungselektronen) polarisierten Pumpf-s-Elektronen entsteht, und die in Abhängigkeit von der Bindungssituation am Kern N sowohl positiv als auch negativ sein kann. Benützt ein Kern zur Bindung s-Orbitale, so überwiegt die positive, direkte Fermi-Kontaktenergie $A_N(s)$, wobei die indirekte Fermi-Kontaktenergie $A_N(\text{core pol})$ ebenfalls positiv ist. Bevorzugt er dagegen p-Orbitale, wie z.B. die Elemente der VII. Hauptgruppe, über-

wiegt die dann negative, indirekte Fermi-Kontaktenergie $A_N(\text{core pol})$. Da in der Regel (sp^n)-Hybridorbitale zur Bindung verwendet werden, sind beide Mechanismen ständig wirksam. Das Vorzeichen der normierten Kopplungskonstante $J'_{NN'}$ wird durch die an den Kernen N und N' dominierende Kernspin-Elektronenspin-Wechselwirkung bestimmt, da die Kopplung dem Produkt $A_N A_{N'}$ proportional ist.

$$J'_{NN'} \propto A_N A_{N'}$$

Die Anwendung dieser Vorstellungen auf die relativ gut untersuchte PC-Kopplung (88; 228; 231; 232) kann den Vorzeichenwechsel von J'_{PE} beim Übergang vom drei- zum fünfwertigen Phosphor erklären (227). Die Kopplung des dreiwertigen, annähernd p^3 -hybridisierten Phosphors (vergl. Abschnitt 1.5.3) mit dem Kohlenstoff, der immer s-Elektronen zur Bindung benutzt, wird vom Phosphor her durch die negative Fermi-Kontaktenergie $A_N(\text{core pol})$ bestimmt, $J'_{P^{III}C}$ ist somit negativ. Eine substitutionsbedingte, zunehmende Beteiligung der P^{III} -s-Elektronen an der PC-Bindung läßt den Einfluß der positiven, direkten Fermi-Kontaktenergie ansteigen, der Übergang zum sp^3 -hybridisierten fünfwertigen Phosphor läßt ihn schließlich dominieren. Die Absolutbeträge der normierten Kopplungskonstanten J'_{PC} nehmen in der geschilderten Reihenfolge mit dem Vorzeichenwechsel folgerichtig verbunden zunächst ab und dann zu, da auch bei formaler sp^3 -Hybridisierung des Phosphors durch Substitution elektronegativer Liganden der s-Charakter in der PC-Bindung weiter ansteigen kann (227). Besonders interessant ist der dort (227) ebenfalls durchgeführte Vergleich der $P^{III}C$ - und der $P^{III}H$ -Kopplung, deren Konstanten entgegengesetzte Vorzeichen besitzen. Aufgrund der geringen C-H-Elektronegativitätsdifferenz ($\chi_C=2,6$, $\chi_H=2,1$ (227)) wird für die PH-Bindung in Me_2PH ein höherer s-Charakter als für die PC-Bindung veranschlagt, weshalb bei der PH-Kopplung die positive, direkte Fermi-Kontaktenergie $A_p(s)$ und bei der PC-Kopplung die indirekte Fermi-Kontaktenergie $A_p(\text{core pol})$ dominieren sollte. Zwar stimmen die experimentellen Vorzeichen von J'_{PH} und J'_{PC} mit dem jeweils angenommenen Mechanismus überein, für die entgegengesetzte Verteilung des s-Charakters auf die PH- und PC-Bindung in Me_2PH sprechen meines Erachtens die experimentellen Winkel $\angle CPC$ und $\angle CPH$, die zu $99,7 \pm 0,3^\circ$ und $96,3 \pm 0,5^\circ$ bestimmt wurden (Abschnitt 1.5.3, Tab. A1/7). Geht man davon aus, daß die geschilderten Vorstellungen den Vorzeichenwechsel qualita-

tiv richtig wiedergeben können, so zeigt es sich doch hier, daß eine bessere quantitative Abschätzung der konkurrierenden, einander entgegengerichteten Fermi-Kontaktwechselwirkungen nötig ist.

Ein Vorzeichenwechsel der Kopplung direkt gebundener Kerne wurde erstmals von R.K.Harris und E.G.Finer (122) bei der PP-Kopplung vermutet, einmal wegen der Streuung der J_{PP} -Werte über einen großen Bereich (ca. 500 Hz), zum anderen wegen der vergleichbar großen Werte sowohl bei sehr unterschiedlich substituierten Bi-Phosphinen, als auch bei $P^{III}P^{III}$ - und P^{VV} -Kopplungen. Abweichend vom negativen Vorzeichen der PP-Kopplung in H_2P-PH_2 und Me_2P-PMe_2 nahmen sie in F_2P-PF_2 das positive Vorzeichen an. Diese Annahme wurde zunächst durch theoretische Berechnungen (166) (erwähnt im Abschnitt 1.4) gestützt. Ein Doppelresonanzexperiment ergab jedoch das negative Vorzeichen von J_{PP} in F_2P-PF_2 somit das gleiche Vorzeichen wie in den anderen Bi-Phosphinen. Nach einer jüngst erschienen Zusammenfassung von J_{PP} -Werten ist J_{PP} negativ, wenn mindestens eines der beiden Phosphoratome dreiwertig ist (71). Obwohl bei $P^{III}P^V$ -Verbindungen nur zwei Vorzeichenbestimmungen vorliegen, sollte das Vorzeichen in allen Verbindungen gleich (negativ) sein, da J_{PP} stets über 100 Hz liegt. Über das Vorzeichen von $J_{P^V P^V}$ besteht noch keine völlige Klarheit. Zwar wurden einige hohe Werte als positiv bestimmt (71), doch steht die Vorzeichenbestimmung einiger niedriger Werte aus (244). Insgesamt gesehen bestätigen die geschilderten experimentellen Befunde die oben zitierte Vermutung über den Vorzeichenwechsel der PP-Kopplung (122), wobei es allerdings zu beachten gilt, daß der Vorzeichenwechsel offenbar nicht in jeder der drei möglichen PP-Verknüpfungen $P^{III}P^{III}$, $P^{III}P^V$ und $P^V P^V$ auftreten kann. Zur Klärung dieses Problems scheinen weitere Untersuchungen, vorallem unter Berücksichtigung der an der PC-Kopplung gewonnenen Erkenntnisse nötig.

Die PF-Kopplung wurde, obwohl eine ungemein große Zahl von J_{PF} -Werten zur Verfügung steht (198-202), bislang noch nicht theoretisch fundiert untersucht (27). Im angestrebten Rahmen möchte ich mich auf die Wiedergabe einiger Regeln (27; 245) beschränken. Ähnlich wie bei der PH-Kopplung läßt sich auch der Bereich der PF-Kopplung von ca. 600 - 1400 Hz in Abhängigkeit von der Koordinationszahl des Phosphors in einzelne Über-

lappende Teilbereiche aufgliedern, wobei allerdings hier in den Phosphinen die größten Kopplungskonstanten gefunden werden. Innerhalb der Bereiche des drei- und vierfach koordinierten Phosphors ^{x)} lassen sich Trends ausmachen, die aber, vergleicht man sie miteinander, in entgegengesetzte Richtungen verlaufen. So nimmt z.B. die Größe von J_{DP} bei abnehmender Elektronegativität der Phosphorsubstituenten in den Verbindungen des tetrakoordinierten Phosphors zu, in Phosphinen dagegen ab (27). Für Verbindungen des tetrakoordinierten Phosphors haben E. Fluck und G. Heckmann (245) empirisch gewonnene Substituenteninkremente an, mittels denen J_{PF} sich recht gut abschätzen läßt.

^{x)} Für Verbindungen des pentakoordinierten Phosphors (vergl. Abschnitt 1.5.5.1).

1.8 Literaturzusammenstellung

- 1 J.A.Pople, W.G.Schneider und H.J.Bernstein, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw Hill 1959.
- 2 J.W.Emsly, J.Feeney und L.H.Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance-Spectroscopy, Pergamon Press 1965, 1966.
- 3 N.F.Ramsey und E.M.Purcell, Phys.Rev.85, 143 (1952).
- 4 N.F.Ramsey, Phys.Rev.91, 303 (1953).
- 5 E.Fermi, Z.Physik 60, 320 (1930).
- 6 J.A.Pople und D.P.Santry, Mol.Phys.8, 1 (1964).
- 7 A.D.Buckingham und K.A.McLauchlan, Progr.N.M.R.Spectroscopy 2, 63 (1967).
- 8 R.A.Hoffmann und S.Forsén, Progr.N.M.R.Spectroscopy 1, 15 (1966).
- 9 W.von Philipsborn, Angew.Chem.83, 470 (1971),
Angew.Chem.internat.Edit 10, 472 (1971).
- 10 M.Karplus, J.Am.Chem.Soc.84, 2458 (1962).
- 11 J.R.van Wazer, J.N.Shoolery und R.C.Jones, J.Am.Chem.Soc.78, 5715 (1956).
- 12 J.Ranft, Ann.Phys.10, 1 (1962).
- 13 E.A.V.Ebsworth und G.M.Sheldrick, Trans.Faraday Soc.63, 1071 (1967).
- 14 R.M.Lynden-Bell, Trans.Faraday Soc.57, 888 (1961).
- 15 F.Knoll und G.Bergershoff, Mh.Chem.97, 808 (1966).
- 16 G.M.Sheldrick, Trans.Faraday Soc.63, 1065 (1967).
- 17 S.L.Manatt, G.L.Juvinall und D.D.Elleman, J.Am.Chem.Soc.85, 2664 (1963).
- 18 S.L.Manatt, G.L.Juvinall, R.J.Wagner und D.D.Elleman,
J.Am.Chem.Soc.88, 2689 (1966).
- 19 E.Fluck und K.Issleib, Chem.Ber.98, 2674 (1965).
- 20 V.Mark, C.H.Dungan, M.M.Crutchfield und J.R.van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry 5, 227 Interscience Publishers 1967.
- 21 L.Maier, Helv.Chim.Acta 48, 1190 (1965).
- 22 B.Fontal, H.Goldwhite und D.G.Rowsell, J.Org.Chem.31, 2424 (1966).
- 23 A.H.Cowley und W.D.White, J.Am.Chem.Soc.91, 1917 (1969).
- 24 L.Maier, Helv.Chim.Acta 49, 842 (1966).
- 25 L.Maier, Helv.Chim.Acta 53, 1940 (1970).
- 26 J.W.Akitt, R.H.Cragg und N.N.Greenwood, Chem.Comm.1966, 134.
- 27 R.Schmutzler, vorgetragen beim Internat.Symposium
"31P-NMR-Spektroskopie", Schloß Reinhardsbrunn, Thüringen 1968.
- 28 J.E.Drake und W.L.Jolly, J.Chem.Phys.38, 1033 (1963).

- 29 C.Glidewell und G.M.Sheldrick, J.Chem.Soc.A 1969, 350.
- 30 J.E.Drake, N.Goddard und C.Riddle, J.Chem.Soc.A 1969, 2704.
- 31 A.D.Norman, Inorg.Chem.9, 870 (1970).
- 32 E.Fluck, H.Bürger und U.Goetze, Z.Naturforsch.22b, 912 (1967).
- 33 A.D.Norman und D.C.Wingeleth, Inorg.Chem.9, 98 (1970).
- 34 J.E.Drake und C.Riddle, J.Chem.Soc.A 1968, 1675.
- 35 A.D.Norman, J.Organometal.Chem.28, 81 (1971).
- 36 R.W.Rudolph und H.W.Schiller, J.Am.Chem.Soc.90, 3581 (1968).
- 37 M.Schmidt und H.Schröder, Angew.Chem.82, 808 (1970),
Angew.Chem.internat.Edit.9, 808 (1970).
- 38 K.Moedritzer, L.Maier und L.C.D.Groenweghe, J.Chem.Eng.Data 7, 307 (1962).
- 39 K.J.Packer, J.Chem.Soc.1963, 960.
- 40 R.Fields, M.Green und A.Jones, J.Chem.Soc.A 1969, 2740.
- 41 H.E.Ulmer, L.C.D.Groenweghe und L.Maier, J.Inorg.Nucl.Chem.20, 82 (1961).
- 42 W.A.Henderson und S.A.Buckler, J.Am.Chem.Soc.82, 5794 (1960).
- 43 L.Maier, Helv.Chim.Acta 47, 2137 (1964).
- 44 S.O.Grim, A.W.Yankowsky, S.A.Bruno, W.J.Bailey, E.F.Davidoff und
T.J.Marks, J.Chem.Eng.Data 15, 497 (1970).
- 45 R.I.Wagner, L.D.Freeman, H.Goldwhite und D.G.Rowsell,
J.Am.Chem.Soc.89, 1102 (1967).
- 46 R.Bausch, E.A.V.Ebsworth und D.W.H.Rankin, Angew.Chem.83, 111 (1971).
- 47 K.Sommer, Z.anorg.allg.Chem.379, 56 (1970).
- 48 J.B.Lambert, W.L.Oliver und G.F.Jackson, Tetrahedron Letters 1969, 2027.
- 49 S.A.Buckler und V.P.Wystrach, J.Am.Chem.Soc.83, 168 (1961).
- 50 K.Issleib und R.Kümmel, Z.Naturforsch.22b, 784 (1967).
- 51 K.Sommer, Z.anorg.allg.Chem.376, 37 (1970).
- 52 C.A.Reilly, private Mitteilung
- 53 J.P.Albrand, D.Gagnaire und J.B.Robert, J.Mol.Spectroscopy 27, 428 (1968).
- 54 P.G.Harrison, S.E.Ulrich und J.J.Zuckerman, J.Am.Chem.Soc.93, 2307 (1971).
- 55 J.Schumann-Ruidisch und J.Kuhlmei, J.Organometal.Chem.16, P26 (1969).
- 56 J.E.Drake und N.Goddard, J.Chem.Soc.A 1969 662.
- 57 M.G.Voronkov und C.W.Marmur, J.Gen.Chem.USSR 40, 2126 (1970).
- 58 R.W.Rudolph und R.W.Parry, Inorg.Chem.4, 1339 (1964).
- 59 R.W.Rudolph, R.W.Parry und C.F.Farran, Inorg.Chem.5, 723 (1966).
- 60 J.E.Drake und J.Simpson, J.Chem.Soc.A 1968, 974.
- 61 J.Davis und J.E.Drake, J.Chem.Soc.A 1970, 2959.
- 62 J.Davis, J.E.Drake und N.Goddard, J.Chem.Soc.A 1970, 2962.

- 63 J.N.Shoolery, Discussions Faraday Soc.19, 215 (1955).
- 64 N.N.Greenwood, E.J.F.Ross und A.Storr, J.Chem.Soc.A 1966, 706.
- 65 R.W.Rudolph und R.W.Parry, J.Am.Chem.Soc.89, 1621 (1967).
- 66 L.F.Centofani, G.Kodama und R.W.Parry, Inorg.Chem.8, 2072 (1969).
- 67 E.Mayer und R.E.Hester, Spectrochim.Acta 25A, 237 (1969).
- 68 J.W.Gilje, K.W.Morse und R.W.Parry, Inorg.Chem.6, 1761 (1967).
- 69 E.Mayer und A.W.Laubengayer, Mh.Chem.101, 1138 (1970).
- 70 E.Mayer, Angew.Chem.83, 446 (1971).
- 71 C.W.Schultz und R.W.Rudolph, J.Am.Chem.Soc.93, 1898 (1971).
- 72 G.Becker und E.A.V.Ebsworth, Angew.Chem.83, 172 (1971).
- 73 E.O.Fischer, E.Louis und R.J.J.Schneider, Angew.Chem.80, 122 (1968).
- 74 E.Moser und E.O.Fischer, J.Organometal.Chem.15, 157 (1968).
- 75 E.O.Fischer, E.Louis, W.Bathelt, E.Moser und J.Müller, J.Organometal.Chem.14, P 9 (1968).
- 76 F.Klanberg und E.L.Muettterties, J.Am.Chem.Soc.90, 3296 (1968).
- 77 J.M.Campell und F.G.A.Stone, Angew.Chem.81, 120 (1969).
- 78 P.L.Timms, J.Chem.Soc.A 1970, 2526.
- 79 C.G.Barlowe und G.C.Holywell, J.Organometal.Chem.16, 439 (1969).
- 80 A.Bright, B.F.Mann, L.Masters, B.L.Shaw, R.M.Slack und R.E.Stainbank, J.Chem.Soc.A 1970, 1826.
- 81 J.G.Smith und D.T.Thompson, J.Chem.Soc.A 1967, 1694.
- 82 G.M.Sheldrick, Trans.Faraday Soc.63, 1077 (1967).
- 83 H.Dreeskamp, H.Elser und C.Schumann, Ber.Bunsen-ges.physik.Chem.70, 751 (1966).
- 84 W.McFarlane und R.F.M.White, Chem.Comm.1969, 744.
- 85 G.A.Olah und C.W.McFarland, J.Org.Chem.34, 1832 (1969).
- 86 B.Silver und Z.Luz, J.Am.Chem.Soc.83, 786 (1961).
- 87 S.O.Grim und W.McFarlane, Canad.J.Chem.46, 2071 (1968).
- 88 W.McFarlane, Chem.Comm.1967, 58.
- 89 G.H.Birum und C.N.Matthews, J.Am.Chem.Soc.88, 4198 (1966).
- 90 A.Schmidpeter und H.Rossknecht, Z.Naturforsch.im Druck.
- 91 A.Schmidpeter und H.Rossknecht, Angew.Chem.81, 572 (1969), Angew.Chem.internat,Edit.8, 614 (1969).
- 92 A.Schmidpeter, H.Rossknecht und K.Schumann, Z.Naturforsch.25b, 1182 (1969).
- 93 J.Ebeling, Dissertation, München 1968.
- 94 A.Schmidpeter und J.Ebeling, Angew.Chem.80, 197 (1968), Angew.Chem.internat,Edit.7, 209 (1968).
- 95 K.Weingand, Dissertation, München 1970.

- 96 berechnet aus Angaben in: S.A.Buckler und M.Epstein, Tetrahedron 18, 1221 (1962).
- 97 eigene Messung
- 98 H.L.Hays, J.Org.Chem.33, 3690 (1968).
- 99 A.B.Burg und D.-K.Kong, J.Am.Chem.Soc.92, 1901 (1970).
- 100 E.Fluck und H.Binder, Z.Naturforsch.22b, 805 (1967).
- 101 D.Houalla, Thèse, Toulouse 1968.
- 102 T.E.Haas und H.D.Gilman, Inorg.Chem.7, 2051 (1968).
- 103 K.Moedritzer, Inorg.Chem.6, 936 (1967).
- 104 S.J.Fitch, J.Am.Chem.Soc.86, 61 (1964).
- 105 D.Fiat, M.Halmann, L.Kugel und J.Reuben, J.Chem.Soc.1962, 3837
- 106 L.Maier, Helv.Chim.Acta 50, 1742 (1967).
- 107 C.E.Griffin, J.Am.Chem.Soc.87, 4757 (1965).
- 108 A.A.Muratova, E.G.Yarkova, V.P.Plekhev, A.A.Musina und A.N.Pudovik, J.Gen.Chem.USSR 40, 1966 (1970).
- 109 H.Goldwhite und D.G.Rowsell, J.Am.Chem.Soc.88, 3572 (1966).
- 110 R.Wolf, Thèse, Toulouse 1964.
- 111 J.-F.Brazier, D.Houalla und R.Wolf, Bull.Soc.chim.France 1970, 1089.
- 112 H.S.Gutowsky, D.W.McCall und C.P.Slichter, J.Chem.Phys.21, 279 (1953).
- 113 H.Finegold, Ann.New York Acad.Sci.70, 875 (1958).
- 114 V.Mark und J.R.van Wazer, J.Org.Chem.32, 1187 (1967).
- 115 K.Moedritzer, J.Inorg.Nucl.Chem.22, 19 (1962).
- 116 E.Fluck und H.Binder, Z.anorg.allg.Chem.354, 139 (1967).
- 117 N.Muller, P.C.Lauterbaaur und J.Goldenson, J.Am.Chem.Soc.78, 3557 (1956).
- 118 J.L.Burdett und L.L.Burger, Canad.J.Chem.44, 111 (1966).
- 119 K.D.Bartle, R.S.Edmunson und D.W.Jones, Tetrahedron 23, 1701 (1967).
- 120 M.Mikolajczyk, Chem.Comm. 1969, 1221.
- 121 C.F.Callis, J.R.van Wazer, J.N.Shoolery und W.A.Anderson, J.Am.Chem.Soc.79, 2719 (1957).
- 122 E.G.Finer und R.K.Harris, Chem.Comm.1968, 110.
- 123 R.E.Mesmer und R.L.Caroll, J.Am.Chem.Soc.88, 1381 (1966).
- 124 W.McFarlane, J.Chem.Soc.A1968, 1715.
- 125 R.L.Caroll und R.E.Mesmer, Inorg.Chem.6, 1137 (1967).
- 126 L.F.Centofani und R.W.Parry, Inorg.Chem.7, 1005 (1967).
- 127 H.Faliss, Angew.Chem.82, 702 (1970),
Angew.Chem.internat.Edit.9, 733 (1970).

- 128 T.L.Charlton und R.G.Cavell, Inorg.Chem.6, 2204 (1968).
- 129 L.Maier, Helv.Chim.Acta 49, 1249 (1966).
- 130 R.Kosfeld, G.Hägele und W.Kuchen, Angew.Chem.80, 794 (1968).
Angew.Chem.internat.Edit.7, 814 (1968).
- 131 E.Fluck und H.Binder, Z.anorg.allg.Chem.359, 102 (1968).
- 132 L.Maier, Helv.Chim.Acta 49, 1000 (1968).
- 133 L.F.Centofani und R.W.Parry, Inorg.Chem.9, 744 (1970).
- 134 F.Seel und K.Rudolph, Z.anorg.allg.Chem.363, 233 (1968).
- 135 R.R.Holmes und R.N.Storey, Inorg.Chem.5, 2146 (1966).
- 136 P.M.Treichel, R.A.Goodrich und S.B.Pierce, J.Am.Chem.Soc.89, 2017 (1967)
- 137 F.Seel, W.Gombler und K.Rudolph, Z.Naturforsch.23b, 387 (1968).
- 138 R.A.Goodrich und P.M.Treichel, Inorg.Chem.7, 694 (1968).
- 139 G.I.Drozd, S.Z.Ivin, V.N.Kulakova und V.V.Sheluchenko,
J.Gen.Chem.USSR 38, 558 (1968).
- 140 G.I.Drozd, S.Z.Ivin, V.V.Sheluchenko, B.I.Tetel'baum, G.M.Luganskii
und A.D.Varshavskii, J.Gen.Chem.USSR 37, 1548 (1967).
- 141 J.S.Harman und D.W.A.Sharp, J.Chem.Soc.A 1970, 1935.
- 142 D.Hellwinkel, Chem.Ber.102, 528 (1968).
- 143 M.Sanchez, R.Wolf, R.Burgada und F.Mathis, Bull.Soc.chim.France 1968,773.
- 144 M.Sanchez, J.F.Brazier, D.Houalla und R.Wolf,
Bull.Soc.chim.France 1967, 3930.
- 145 M.Sanchez, L.Beslier und R.Wolf, Bull.Soc.chim.France 1969, 2778.
- 146 A.Schmidpeter und J.Luber, vorgetragen auf dem EUCHEM-Kongress 1971,
Schloß Elmau, BRD.
- 147 M.Sanchez, L.Beslier, J.Roussel und R. Wolf,
Bull.Soc.chim.France 1969, 3053.
- 148 R.Wolf, J-F.Brazier, D.Houalla und M.Sanchez,
Colloque National du C.N.R.S., No.182, 113 (1970).
- 149 H.Germa, M.Sanchez, R.Burgada und R.Wolf,
Bull.Soc.chim.France 1970, 612.
- 150 D.Houalla, R.Wolf, D.Gagnaire und J.B.Robert, Chem.Comm.1969, 443.
- 151 J.F.Nixon und J.R.Swain, Chem.Comm.1968; 997.
- 152 J.F.Nixon und J.R.Swain, J.Chem.Soc.A 1970, 2075.
- 153 R.G.Cavell und J.F.Nixon, Proc.Chem.Soc.1964, 229.
- 154 J.F.Nixon und J.R.Swain, Inorg.Nucl.Chem.Letters 5, 295 (1969).

- 155 R.A.Y.Jones und A.R.Fatrizky, Angew.Chem.74, 60 (1962).
- 156 R.Burgada, D.Houalla und R.Wolf, C.R.Acad.Sci.Ser.C 264, 356 (1967).
- 157 F.Mathis, Monographie de Chimie organique 7, 748 (1970), Masson, Paris.
- 158 D.Houalla, R.Marty und R.Wolf, Z.Naturforsch.25 b, 451 (1970).
- 159 G.Mavel, Progr.N.M.R.Spectroscopy, 1, 251 (1966).
- 160 R.Wolf, D.Houalla und F.Mathis, Colloque National du C.N.R.S.,
Composés organiques du Phosphore 1966, 83.
- 161 A.H.Cowley, W.D.White und S.L.Manatt, J.Am.Chem.Soc.89, 6433 (1967).
- 162 J.H.Letcher und J.R.van Wazer, J.Chem.Phys.44, 815 (1966).
- 163 C.C.Loomis und M.W.P.Strandberg, Phys.Rev.81, 798 (1951).
- 164 A.L.Allred und E.G.Rochow, J.Inorg.Nucl.Chem.5, 264, 269 (1958).
- 165a C.A.Coulson, Valence, S.194-196, Oxford University Press, London 1953.
- 165b F.A.Cotton und G.Wilkinson, Anorganische Chemie, 1.Auflage S.459,
Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- 166 A.H.Cowley und W.D.White, J.Am.Chem.Soc.91, 1917 (1969).
- 167 R.Wolf, J.R.Miquel und F. Mathis, Bull.Soc.chim.France 1963, 825
- 168 K.Schumann, Diplomarbeit, München 1968,
A.Schmidpeter, Chemiedozententagung 1970, K81n.
- 169a H.A.Bent, Chem.Rev.61, 275 (1961).
- 169b H.A.Bent, J.Inorg.Nucl.Chem.19, 43 (1961).
- 170 T.Moritani, K.Kuchitsu und Y.Morino, Inorg.Chem.10, 344 (1971).
- 171 W.A.Henderson und C.A.Streuli, J.Am.Chem.Soc.82, 579 (1960).
- 172 M.Barfield und D.M.Grant, Adv.Magnetic Resonance 1, 149 (1965).
- 173 N.Muller und D.E.Pritchard, J.Chem.Phys.31, 768, 1471(1959).
- 174 M.Karplus und D.M.Grant, Proc.Natl.Acad.Sci.US 45, 1269 (1959).
- 175 D.M.Grant und W.M.Litchman, J.Am.Chem.Soc.87, 3994 (1965).
- 176 J.Schaefer und R.Yaris, Chem.Phys.Letters 1, 173 (1967).
- 177 G.M.Whitesides, J.L.Beauchamp und J.D.Roberts,
J.Am.Chem.Soc.85, 2665 (1963).
- 178 W.McFarlane, J.Chem.Soc.A 1967, 1148.
- 179 R.T.Sanderson, Chemical Periodicity, S.34, Reinhold Publishing
Corporation, New York 1961.
- 180 H.H.Sisler und S.R.Jain, Inorg.Chem.7, 104 (1968).
- 181 R.F.Hudson, Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry
Kap.3, S.80, Academic Press 1965.
- 182 Y.L.Kleiman, N.V.Markovin und B.J.Jonin, J.Gen.Chem.USSR 37, 2661(1967)

- 183 H. Rossknecht, Dissertation, München 1971.
- 184 W.D. Phillips, H.C. Miller und E.L. Muetterties,
J. Am. Chem. Soc. 81, 4496 (1959).
- 185 T.C. Farrar, R.B. Johannesen und T.D. Coyle, J. Chem. Phys. 49, 281 (1968).
- 186 H. Nöth, private Mitteilung.
- 187 D. Holtz, J.L. Beauchamp und J.R. Eyler, J. Am. Chem. Soc. 92, 7045 (1970).
- 188 P.O. Löwdin, J. Chem. Phys. 21, 496 (1953).
- 189 L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, S. 119,
Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 190 M.H. Sirvetz und R.E. Weston, J. Chem. Phys. 21, 898 (1953).
- 191 T. Kojima, E.L. Breig und C.C. Liu, J. Chem. Phys. 35, 2139 (1961).
- 192 J.Y.M. Wang, C.O. Britt, A.H. Cowley und J.E. Boggs,
J. Chem. Phys. 48, 812 (1968).
- 193 R. Nelson, J. Chem. Phys. 39, 2382 (1963).
- 194 R.L. Kuczkowski, J. Am. Chem. Soc. 90, 1705 (1968).
- 195 L.S. Bartell und L.O. Brockway, J. Chem. Phys. 32, 512 (1960).
- 196 D.R. Lide jr. und D.E. Mann, J. Chem. Phys. 29, 914 (1958).
- 197 L.E. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configurations
in Molecules and Ions, Spec. Publication No. 11, (1958), Chem. Soc. London.
- 198 E.L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, Inorg. Chem. 2, 613 (1963).
- 199 E.L. Muetterties, W. Mahler, K.J. Packer und R. Schmutzler,
Inorg. Chem. 3, 1298 (1964).
- 200 E.L. Muetterties und R.A. Schunn, Quart. Rev. 20, 245 (1966).
- 201 R. Schmutzler, Angew. Chem. 77, 530 (1965),
Angew. Chem. internat. Edit. 4, 496 (1965).
- 202 S.C. Paeake und R. Schmutzler, Chem. Comm. 1968, 1662.
- 203 G.M. Whitesides und H.L. Mitchell, J. Am. Chem. Soc. 91, 5384 (1969).
- 204 W. Mahler und E.L. Muetterties, Inorg. Chem. 4, 1520 (1965).
- 205a D. Gorenstein und F.H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc. 92, 634 (1970).
- 205b D. Gorenstein, ibid., 92, 644 (1970).
- 206 H. Dreeskamp und K. Hildenbrand, Z. Naturforsch. 26b, 269 (1971).
- 207 R.S. Berry, J. Chem. Phys. 32, 933 (1960).
- 208 P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl,
F. Ramirez, E.A. Tsolis und I. Ugi, Angew. Chem. 83, 691 (1971),
Angew. Chem. internat. Edit. 10, 687 (1971).
- 209 T.A. Furtsch, D.S. Dierdorf und A.H. Cowley,
J. Am. Chem. Soc. 92, 5759 (1970).

- 210 D.P.Craig et al., J.Chem.Soc. 1954, 332.
211 R.J.Gillespie, Angew.Chem.79, 885 (1967).
212 P.C.van der Voorn und R.S.Drago, J.Am.Chem.Soc.88, 3255 (1966).
213 M.Becke-Goehring und H.Weber, Z.anorg.allg.Chem.365, 185 (1969).
214 G.O.Doak und R.Schmutzler, Chem.Comm.1970, 476.
215 R.Wolf, private Mitteilung: G.Newton, J.Am.Chem.Soc., im Druck.
216 R.M.Lynden-Bell und N.Sheppard, Proc.Roy.Soc.A 269, 385 (1962).
217 H.Dreeskamp und G.Stegmeier, Z.Naturforsch.22a, 1458 (1967).
218 W.McFarlane, Quart.Rev.23, 187 (1969).
219 A.H.Cowley und J.R.Schweiger, Chem.Comm.1970, 1491.
220 J.N.Shoolery, J.Chem.Phys.31, 1427 (1959).
221 C.Juan und H.S.Gutowsky, J.Chem.Phys.37, 2198 (1962).
222 A.W.Douglas, J.Chem.Phys.45, 3465 (1966).
223a L.W.Reeves und E.J.Wells, Canad.J.Chem.41, 2698 (1963).
223b E.J.Wells und L.W.Reeves, J.Chem.Phys.40, 2036 (1964).
223c L.W.Reeves ibid 40, 2128 (1964).
223d L.W.Reeves, ibid 40, 2132 (1964).
223e L.W.Reeves, ibid 40, 2423 (1964).
223f P.T.Inglefield und L.W.Reeves, ibid 40, 2424, 2425 (1964).
224a H.Dreeskamp, Z.Phys.Chem.N.F.38, 121 (1963).
224b H.Dreeskamp, Z.Naturforsch.19a, 139 (1964).
225 C.J.Jameson und H.S.Gutowsky, J.Chem.Phys.40, 1714 (1964).
226 C.J.Jameson und H.S.Gutowsky, J.Chem.Phys.51, 2790 (1969).
227 C.J.Jameson, J.Am.Chem.Soc.91, 6232 (1969).
228 G.A.Gray, J.Am.Chem.Soc.93, 2132 (1971).
229 E.Fluck, Preparative Inorganie Reactions 5, 103,
Interscience Publishers 1968.
230 J.F.Nixon und A.Pidcock, Annual Rev.N.M.R.-Speektroskopy 2, 345 (1969)
231 W.McFarlane, Proc.Roy.Soc.A 306, 185 (1968).
232 H.Elser und H.Dreeskamp, Ber.Bunsenges.phys.Chem.73, 619 (1969).
233 C.Schumann, H.Dreeskamp und O.Stelzer, Chem.Comm.1970, 619.
234 H.Dreeskamp, C.Schumann und R.Schmutzler, ibid 671.
235 R.B.Johannesen, J.Chem.Phys.47, 3088 (1967).
236 R.R.Dean und W.McFarlane, Chem.Comm.1967, 840.
237 S.L.Manatt, D.D.Elleman, A.H.Cowley und A.B.Burg,
J.Am.Chem.Soc.89, 4544 (1967).

- 238 W.H.N.Vriezen und F.Jellinek, Chem.Phys.Letters 1, 284 (1967).
- 239 E.G.Finer und R.K.Harris, Mol.Phys.13, 65 (1967).
- 240 W.McFarlane, Chem.Comm.1969, 913.
- 241 N.S.Ostlund, M.D.Newton, J.W.McIver jr. und J.A.Pople,
J.Magn.Res.1, 185 (1969).
- 242 A.C.Blizzard und D.P.Santry, Chem.Comm.1970, 87, 1085.
- 243 R.W.Rudolph und R.A.Newmark, J.Am.Chem.Soc.92, 1195 (1970).
- 244 J.Foketsu M.Okamura und Y.Ishii, Inorg.Nucl.Chem.Letters 7,15 (1970).
- 245 E.Fluck und G.Heckmann, Z.Naturforsch.24b, 953 (1969).

2 Die ^{31}P - ^{31}P -Kopplung in Phosphazenen

2.1 Einleitung

Phosphazene beanspruchen wegen ihres π -Bindungssystems erhebliches Interesse und so nimmt es nicht Wunder, daß es sowohl für die cyclischen wie auch für die offenkettigen Verbindungen eine Fülle von Kernresonanzdaten gibt. Zum größten Teil sind dies die aus den Protonenspektren gewonnenen Daten, die chemischen Verschiebungen der Protonen organischer Reste und die ^{31}P - ^1H -Kopplungen (1-4), sowie die aus den Phosphorspektren erhältlichen ^{31}P -Verschiebungen (3-6). Daten über die PNP-Kopplung in Phosphazenen, die in der Regel ebenfalls aus dem ^{31}P -Spektrum bestimmt werden, unter bestimmten Bedingungen aber auch aus den ^1H - oder ^{19}F -Spektren zugänglich sind (Abschnitt 2.2; vergl. auch A 3), sind dagegen relativ spärlich. Dieser Mangel, der verschiedene Ursachen hat (Abschnitt 2.2), ist umso bedauerlicher, als die PNP-Kopplung sicher einen der interessantesten Parameter in Phosphazensystemen darstellt.

Die im eigenen Arbeitskreis zur Verfügung stehenden Phosphazene sind meist mit organischen Resten substituiert und geben deshalb sehr linienreiche ^{31}P -Spektren, aus denen J_{PNP} schwierig zu bestimmen ist (3; 4). Die selbst ermittelten und die bisher in anderen Arbeiten veröffentlichten J_{PNP} -Werte sind in den Tabellen im Abschnitt 2.3 zusammengefaßt und dienen als Grundlage für die Diskussion der PNP-Kopplung. Eine kleine Unterstützung boten dabei drei Interpretationsversuche (7; 8; 9), von denen zwei an cyclischen Phosphazenen gewonnen wurden (7; 8).

2.2. Ermittlung von Kopplungskonstanten J_{PNP} (vergl. auch C)

Die Bestimmung von J_{PNP} aus den ^{31}P -Spektren von Verbindungen mit chemisch nicht äquivalenten Phosphoratomen sollte an sich kaum Schwierigkeiten bereiten, da die Zahl miteinander koppelnder Phosphorkerne meist nur zwei oder drei beträgt (5) und fünf bislang nicht übersteigt (10; 11). Zudem sind die Verschiebungsdifferenzen verschiedenartig substituierter Phosphoratome in der Regel groß und die Spektren deshalb 1. Ordnung. In der Praxis treten jedoch einige Schwierigkeiten auf, die kurz erwähnt werden sollen.

Die NMR-spektroskopische Empfindlichkeit für einen Kern X wird durch folgenden Ausdruck gegeben: $N_X \cdot (I_X + 1) \mu_X \omega_X^2$. N ist die Zahl der erfaßten Kerne und hängt bei gegebener Substanzkonzentration von der natürlichen Häufigkeit des Isotopes X ab. I ist der Kernspin, gemessen in Einheiten von $h/2\pi$, μ_X das magnetische Moment in Einheiten des Kernmagneton μ_N und ω_X die Resonanzfrequenz des betrachteten Kernes. Für gewöhnlich wird diese Empfindlichkeit in Relation zur Empfindlichkeit des Protons angegeben. Bei gleicher elementarer Konzentration und gleicher Feldstärke ist die relative Empfindlichkeit des Phosphors durch das Verhältnis $(\mu \omega^2)_P / (\mu \omega^2)_H = \mu_P^3 / \mu_H^3$ gegeben und beträgt nur 0,0663 (12). Da zudem wegen der schlechten Löslichkeit und des hohen Molekulargewichtes vieler Phosphazene die Konzentration an Phosphorkernen klein ist, sind die Signale des ^{31}P -Spektrums leider nur allzu häufig wenig intensiv. Enthalten die Substituenten am Phosphor magnetisch aktive Kerne X , z.B. die Protonen organischer Feste, die mit den Phosphorkernen koppeln, so werden die Signale zu einander überlappenden Multipletts aufgespalten. Die Bestimmung von J_{PNP} ist dann mangels Intensität und Auflösung nur in relativ einfachen Fällen möglich. Als Beispiel diene Abb. A2/1.

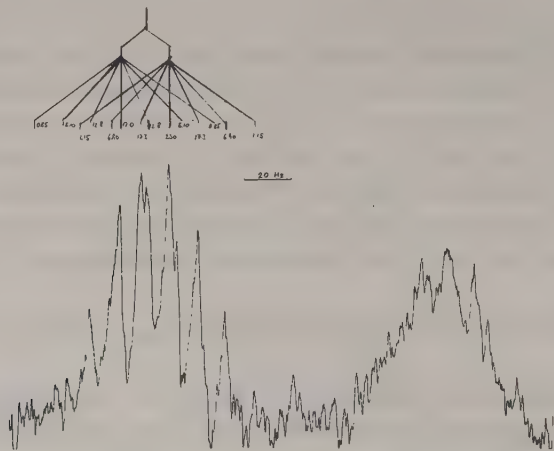


Abb. A2/1 ^{31}P -Spektrum von $\text{Ph}_2(\text{SMe})\text{PNP}(\text{C})\text{Me}_2$

^{x)} In der Regel lassen sich nur Kopplungen des Phosphors mit Halbspin-Kernen ($I=1/2$) gut beobachten. Bei Kopplungen mit Quadrupol-Kernen ($I>1/2$) sind wegen deren rascher Relaxation die Phosphorsignale verbreitert und die Kopplungskonstanten sind nur in wenigen Fällen auszumachen (vergl. Abschnitt 1.5.2).

Das Spektrum zeigt zwei Signale, die bei dieser Spreizung deutliche Aufspaltungen erkennen lassen. Die Zuordnung ist aufgrund der erwarteten Multiplizitäten eindeutig möglich. Das Signal bei tieferem Feld besteht aus zwei einander überlappenden Septetts, die offenbar durch Kopplung mit sechs äquivalenten Protonen entstehen und ist somit dem mit den beiden Methylgruppen substituierten Phosphor zuzuordnen. Die unterschiedliche Intensität der beiden Septetts beruht auf dem zugrundeliegenden ^{31}P -AB-Spektrum. Das Signal des mit zwei Ph-Gruppen und einer S-Me-Gruppe substituierten Phosphors läßt sich nicht mehr aufschlüsseln. ^{31}P -Spektren dieser Art, das gelöste repräsentiert ein ABX_6 -System, sind bislang noch nicht beschrieben. Es gelang mir, bei einer Anzahl unsymmetrischer, organisch substituierter Diphosphornitridverbindungen die ^{31}P -Spektren so gut aufgelöst aufzunehmen, daß es möglich war die Kopplungskonstante J_{PNP} aus einem eindeutig aufgespaltenen Signal, meist dem eines mit Me-Gruppen substituierten Phosphors, zu bestimmen. Bei Verwendung eines Protonen-Pauschentkopplers (der uns erst seit kurzen zur Verfügung steht) sollte auch bei ungünstig substituierten Verbindungen (z.B. Et-, Ph- Me_2N -Substituenten) J_{PNP} zu ermitteln sein. Durch Einstrahlen der ^1H -Resonanzfrequenzen wird hier die Kopplung mit dem Phosphor gelöscht und man kann im ^{31}P -Spektrum die einfachen Signale des AB-Spinsystems beobachten.

Da für unsymmetrische Phosphorverbindungen in der Regel die Abweichungen vom Spektrum 1. Ordnung klein bleiben, ist eine Bestimmung der Kopplungskonstanten J_{PNP} in diesen Fällen aus den Spektren (^1H und ^{19}F) der Phosphorsubstituenten nicht möglich. Wenn die koppelnden Phosphorkerne dagegen sehr ähnliche chemische Verschiebungen besitzen, oder gar isochron sind, können die Substituentenspektren höherer Ordnung sein und eine Berechnung von J_{PNP} gestatten. In der Regel beruhen komplexe Substituentenspektren auf der Isochronie der Phosphorkerne in symmetrischen Verbindungen, Ausnahmen davon wurden bisher nur bei einigen wenigen Cyclotriphosphazenen (7) und in einem Fall auch bei einer offenkettigen Verbindung beobachtet. Die Abb. A2/2 zeigt das ^1H - und das ^{31}P -Spektrum dieser Verbindung, die unter Vernachlässigung der Phenylprotonen den Spektraltyp ABX_3 repräsentiert. Leider war es mir nicht möglich, aus den Spektren die exakten Kopplungskonstanten J_{PNP} , J_{PCH} und J_{PNPCH} sowie die relativen Vorzeichen der beiden letzteren zu bestimmen (13). Ein Schätzwert für

J_{PNP} wird im Abschnitt 2.7.1, Tab.A2/7, angegeben.

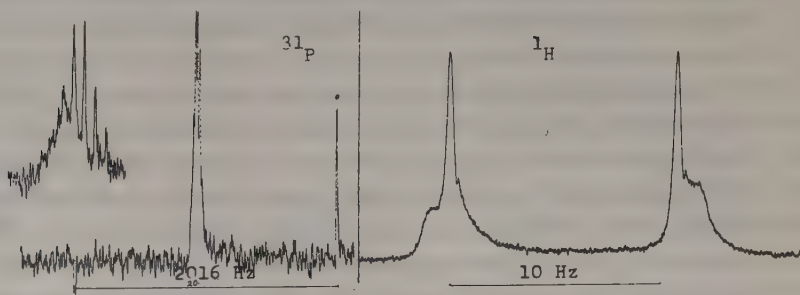


Abb.A2/2 ^{31}P - und ^1H -Spektrum (Me-Bereich) von $\text{Ph}_2\text{ClPNP}(\text{O})\text{MeCl}$

Symmetrische, organosubstituierte Phosphazene besitzen, da sowohl die Protonen der an verschiedene Phosphoratome gebundenen Reste, wie auch die Phosphorkerne chemisch äquivalent, nicht aber magnetisch äquivalent sind, komplexe Spektren vom Typ $X_n A A' X_n^x$ (vergl. auch A3). Dies sei am Beispiel einer im Arbeitskreis dargestellten Verbindung (15) einmal kurz gezeigt (Abb.A2/3).

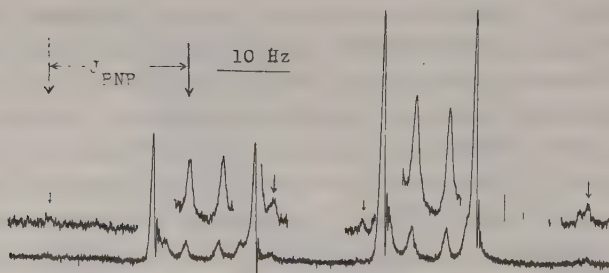


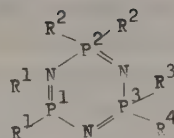
Abb.A2/3 ^1H -Spektrum (Me-Bereich) von $[\text{Me}_2(\text{SMe})\text{PNP}(\text{SMe})\text{Me}_2]^+ \text{BPh}_4^-$

^{x)} Eine andere Schreibweise ist $[X_n A]_2$ (14).

Das $X_6Y_3AA'Y'_3X'_6$ -Spinsystem liefert im 1H -Spektrum für die P-Me-Gruppen (X_6, X'_6) und für die s-Me-Gruppen (Y_3, Y'_3) und im ^{31}P -Spektrum für die beiden Phosphorkerne (A, A') jeweils nur ein Signal und bestätigt damit die Symmetrie des Kations. Wegen der magnetischen Nichtäquivalenz der Kerne X und X' , Y und Y' , sowie A und A' , sind alle Signale zu komplexen Multipletts aufgespalten. Der Abstand der intensiven "Dublettlinien" eines jeden Signals im 1H -Spektrum ist der Absolutbetrag der Summe der Kopplungskonstanten $N_X = |J_{AX} + J_{AX'}|$ bzw. $N_Y = |J_{AY} + J_{AY'}|$, im vorliegenden Fall $|J_{PCN} + J_{PNPCN}|$ bzw. $|J_{PSCH} + J_{PNPSCH}|$. Bei genauer Analyse der Multipletts (16) und anschließender Berechnung sind alle Kopplungskonstanten einzeln, sowie die Kopplungskonstante J_{PNP} erhältlich. Letztere kann im vorliegenden, günstigen Fall (vergl. A3) auch direkt aus dem 1H -Spektrum bestimmt werden. Während die Berechnung der 1H -Spektren symmetrischer Diphosphornitridverbindungen, also von $[X_nA]_2$ -Spinsystemen, zu befriedigendem Ergebnissen führt, läßt sich bei symmetrischen Cyclotriphosphazenen, $[X_nA]_3$ -Spinsystemen, bei Variation der verschiedenen Parameter (Kopplungskonstanten und Linienbreiten) eine Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Spektren nicht erreichen (17).

2.3 Zusammenstellung von Kopplungskonstanten J_{PNP}

Tabelle 1 J_{PNP} in geminalen Cyclotriphosphazenen



R^1	R^2	R^3	R^4	J_{PNP}^a [Hz]	Lit.
Cl	Cl	Cl	F	$+78,3 \pm 0,5$ ⁺	7
Cl	Cl	Cl	OMe	$63,3 \pm 0,5$ ⁺	7
Cl	Cl	Cl	OEt	$63,3 \pm 0,5$ ⁺	7
Cl	Cl	Cl	OCH_2CF_3	$66,2 \pm 0,5$ ⁺	7
Cl	Cl	Cl	O-i-Pr	$62,7 \pm 0,5$ ⁺	7
Cl	Cl	Cl	OPh	$60,8$ ⁺	8
Cl	Cl	Cl	NH ₂	46,52	18
Cl	Cl	Cl	NMe ₂	$49,7 \pm 1$ ⁺ ; 34	7; 19
Br	Br	Br	NMe ₂	~ 18	20
Cl	Cl	Cl	NPCl ₃	58,36; 40,03 ^b ; 9,53 ^c	18
Cl	Cl	Cl	$\text{NPPh}(\text{NPPh}_3)_2$	40 ± 2 ^d	21
OPh	OPh	OPh	Cl	84 ⁺	8
Cl	Cl	F	F	$+100$ ⁺	22
Cl	Cl	NH ₂	NH ₂	48,45; 47 ± 1	18; 23
Cl	Cl	NH ₂	NPPh ₃	28 ± 2 ^e	23
Cl	Cl	NHPh	NHPh	48 ⁺	24
Cl	Cl	NHPOCl ₂	NHPOCl ₂	46 ± 2 ^e	23
Cl	Cl	NPCl ₃	NPCl ₃	60,99; 59,0; 35,52 ^b ; 34,5 ^b ; 4,21 ^c	18; 23
Cl	Cl	NPCl ₃	NPPh ₃	27 ^e	23
Cl	Cl	NPPh ₃	Ph	23,38 ^e	25
Cl	Cl	SEt	SEt	$4,8 \pm 0,2$ ⁺	26
Cl	Cl	SPh	SPh	$4,2 \pm 0,2$ ⁺	26
F	F	Ph	Ph	86 ^f	27
OCH_2CF_3	OCH_2CF_3	NHPh	NHPh	72 ⁺	24
OEt	OEt	Ph	Ph	> 70 ^g	28
NMe ₂	NMe ₂	OPh	H	$30,2 \pm 1$	§
NMe ₂	NMe ₂	Me	H	0 oder 15 ^h	§
Ph	Ph	F	F	32,9	27

Fortsetzung der Tabelle 1

R^1	R^2	R^3	R^4	$J_{PNP}^a [Hz]$	Lit.
Ph	Ph	Cl	Cl	$9,8^{+0,2}$	§
Ph	Ph	NH_2	NH_2	$16,8^{+0,2}$	§
Ph	Ph	$NPCl_3$	$NPCl_3$	$14,5^{+2}; 32,5^{+2}^b$	§
Ph	Ph	Me	Cl	$7,5^{+0,5}$	§
Ph	Ph	Me	NH_2	$7,2^{+0,5}$	§
Ph	Ph	Me	H	~ 0	§
Ph	F	Ph	F	$25^f; 44^{f,g}; 57^{f,i}$	27

+) vergl.dazu Abschnitt 2.6.1

§ eigene Messung, vergl.Zitate 4d und 35

a $J_{P^1NP^3}$, soweit nicht anders angegeben

b J_{P^3NP}

c $J_{P^1NP}^{exo}$

d keine Kopplung zum exocyclischen Phosphor beobachtet, $\Delta\nu_{1/2} (P_{exo}) \approx 45$ Hz

e keine Kopplung zum exocyclischen Phosphor beobachtet

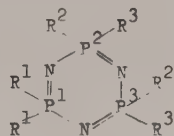
f Näherungswert, da das ^{31}P -Spektrum komplex ist

g $J_{P^1NP^2}$

h das P^3 -Signal kann nicht völlig eindeutig aufgeschlüsselt werden, zur Bestimmung von J_{PNP} vergl.Abschnitt 2.6.1, Seite 94

i $J_{P^2NP^3}$

Tabelle 2 J_{PNP} in nichtgeminalen Cyclotriphosphazenen



R^1	R^2	R^3	cis $J_{PNP} [Hz]^a$	trans	Literatur
F	F	Ph	58	65	29
Cl	Cl	NMe_2	48	44	19
NH_2	Cl	$NHMe$	47^{+1}^b		23
Br	Br	NMe_2	$18; 80^c$	$18; 50^c$	20

a $J_{P^1NP^2} = J_{P^1NP^3}$

b ohne Strukturangabe

c $J_{P^2NP^3}$ abgeschätzt aus Angaben in Zitat 20

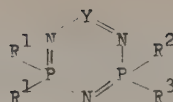


Tabelle 3 J_{PNP} in Diphosphatriazinen

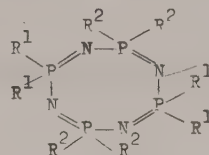
v	R^1	R^2	R^3	J_{PNP} [Hz]	Literatur
OMe	NHt-But	Cl	Cl	27	§
OMe	NHt-But	NHt-But	Cl	33	§
OMe	NHt-But	OMe	OMe	39	§
OMe	OMe	OMe	Cl	50	§
OMe	OPr	OPr	Cl	51	§
OMe	OBu	OBu	Cl	52	§
OMe	OMe	OMe	OMe	>50 ^a	§
OPh	NHtBut	Cl	Cl	27	§
OPh	OE	OE	Cl	47	§
OPh	OPr	OPr	Cl	51	§
OPh	OMe	OMe	OMe	>50 ^a	§
CNMe ₂	OMe	OMe	Cl	65	§
CNMe ₂	OE	OE	Cl	57	§
CNMe ₂	OMe	OMe	OMe	70 ⁺¹⁵ ^b	§
CNMe ₂	Me	Me	Me	<0,5 ^b	§

§ eigene Messung, vergl. Zitate 30 und 31

a $[X_n A]_2$ -Spinsystem, J_{PNP} aus dem ^1H -Spektrum abgeschätzt, vergl. b

b $[X_n A]_2$ -Spinsystem, J_{PNP} aus dem ^1H -Spektrum berechnet (A3)

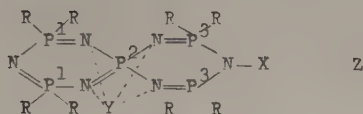
Tabelle 4 J_{PNP} in Cyclotetraphosphazenen



R^1	R^2	J_{PNP} [Hz]	Literatur
Cl	SEt	11,8 ^{+0,2}	26
Cl	NPCl ₃	39,4; 22,2 ^a	32; 33

a $J_{\text{PNP}}^{\text{exo}}$

Tabelle 5 J_{PNP} in Spiro-bicyclophosphazenen und deren Salzen



R	X	Y	Z	J_{PNP} [Hz]	Literatur
Cl	Me			60 ^a	34
Ph	H			11,8 ^{+0,5} ^b	§
Ph	H	H	Cl	12 ^b	§
Ph	H	H	SbCl ₆	8 ^b	§

§ eigene Messung, vergl. Zitat 35

a $J_{\text{P}^1\text{NP}^2}$; $J_{\text{P}^2\text{NP}^3}$ ist nicht bestimmbar

b durch raschen ¹H-Austausch wird Äquivalenz von P¹ und P³ vorgetäuscht

Tabelle 6 J_{PNP} in Diphosphornitridverbindungen

X	R ¹	R ²	R ³	Y	Z	J_{PNP} [Hz]	Literatur
Cl	Cl	F	F	O		70,0	36; 37
Cl	Cl	Cl	F	O		46,5	36; 37
Cl	Cl	Cl	Cl	O		15,4; 19,5	38; 39
Cl	Ph	Cl	Cl	O		63,1 ^{+2,5}	40
Cl	Ph	Me	Cl	O		12 ^a	§
Cl	Ph	Et	Cl	O		18,8 ^{+1,5}	§
SMe	Ph	Me	Me	O		21,0 ^{+1,5}	§
CCl ₃	Cl	Cl	F	O ^{+))}		24,5 oder 19,8 ^b	§
O	OPh	OH	OH	O	H ^c	14 ^d	41
O	OPh	OH	O	O	H ^c	10 ^e	41
O	OPh	O	O	O	H ^c	8 ^f	41
O	OPh	O	O	O		31 ^g	41
O	OPh	OPh	NH ₂	O	H ^c	12	41

Fortsetzung der Tabelle 6

X	R ¹	R ²	R ³	Y	Z	J _{PNP} [Hz]	Literatur
O	F	F	F	S	H ^c	11	42
O	F	F	F	S	D ^c	11,5	42
O	F	F	Cl	S	D ^c	8	42
O	F	Cl	Cl	S	H;D ^c	0	42
F	F	F	F	S		136	9
F	F	F	Cl	S		105	9
F	F	Cl	Cl	S		75	9
NH ₂	F	F	F	S		120	42
NH ₂	F	F	Cl	S		89	42
NH ₂	F	Cl	Cl	S		57	42
NHSiMe ₃	F	F	F	S		116	42
NCS	F	F	F	S		125	42
NCNSiMe ₃	F	F	F	S		124	42
NMe ₂	F/NEt ₂	F	F	S		85	42
NEt ₂	F	Cl	Cl	S		47,5	42
Cl	F	Cl	Cl	S		60	9
Ph	F	F	F	S		74	43
Ph	F	F	Cl	S		47	43
Ph	F	Cl	Cl	S		21	43
Cl	Cl	F	F	S		70	44
Cl	Cl	Cl	F	S		40	44
Cl	Cl	Cl	Cl	S		<2; 4,0	5; 39
Me	Cl	F	F	S ⁺⁾		28,0 [±] 0,5	§
Me	Cl	Cl	F	S ⁺⁾		0-1,0	§
Ph	Cl	F	F	S ⁺⁾		28,2 [±] 0,5	§
Ph	Cl	Cl	F	S ⁺⁾		4,4; 4,0 [±] 0,5	9; §
Ph	Cl	Cl	Cl	S ⁺⁾		26,6 [±] 0,5	§
H	NMe ₂	OPh	OPh	S		51 [±] 2	§
"	NMeCH ₂ ^b	OPh	OPh	S		42 [±] 1	§
Cl	N ^c Cl ₂ ⁱ	Cl	Cl	Cl		40	45
F	N ^c P ^c F ^c ₃	Cl	Cl	NHSiMe ₃		35	46
F	N ^c P ^c F ^c ₃ ^k	Cl	Cl	Cl		48	46
F	N ^c P ^c F ^c ₃ ^l	Cl	Cl	Cl		47	46

Fortsetzung der Tabelle 6

Y	R ¹	R ²	R ³	Y	Z	J _{PNP} [Hz]	Literatur
H	Me	OPh	OPh	S		22 ⁺¹	§
S	Me	OPh	OPh	S	H	25,9 ^{+1,0}	§
Cl	Ph	F	F	S ^{+))}		33,6 ^{+0,5}	§
Cl	Ph	Cl	F	S ^{+))}		11,5 ^{+0,5}	9; §
Cl	Me	Me	Cl	Cl	Cl	15,5 ^{+2,0}	§
Cl	Me	Me	Me	Cl	Cl	12,0 ^{+1,0} ^m	§
Br	Me	Me	Me	Br	Br ₃	30 ⁺⁵ ⁿ	§
NH ₂	Me	Me	NH ₂	NH ₂	Cl	0 ⁺²	§
NH ₂	Me	Me	Me	NH ₂	Cl	0 ^{+1,0} ^m	§
S	Me	Me	Me	S	H ^c	15,9 ⁺² ⁿ	§
S	Me	Me	Me	S	NH ₄	15 ⁺⁵ ⁿ	§
SMe	Me	Me	Me	S		13 ⁺¹	§
SMe	Me	Me	Me	SMe	J	16,9 ^{+1,0} ^m	§
SMe	Me	Me	Me	SMe	HPh ₄	19,8 ^{+0,3} ^m	§
Cl	Ph	Me	Cl	Cl	Cl	27,5 ^{+1,0}	§
Cl	Ph	Et	Cl	Cl	Cl	34,0 ^{+1,0}	§
Cl	Ph	Me	Me	Cl	Cl	20,5 ^{+1,5}	§
NH ₂	Ph	Me	NH ₂	NH ₂	Cl	16 ⁺²	§

+) für die Überlassung der Substanzen (vergl. Zitate 47 und 48) danke ich Herrn Priv. Doz. Dr. Roesky, Göttingen

§ eigene Messung, vergl. Zitate 4b-4e

a Schätzwerte, vergl. Abschnitt

b J_{PNP} oder J_{FPNP}

c gebunden an den Phosphazenenstickstoff

d (dreibasige) Säure

e Mono-Kaliumsalz

f Di-Kaliumsalz

g Tri-Kaliumsalz (Überschuß von KOH)

h Dimethyl-äthylendiamin-Hälfte

i P¹ ist Teil eines Phospha-s-triazinringes

- j P^1 ist Teil eines Cyclotriphosphazenenringes
 k P^1 ist Teil eines Cyclopentaphosphazenenringes
 l P^1 ist Teil eines Cyclohexaphosphazenenringes
 m berechnet aus dem 1H -Spektrum
 n direkt entnommen aus dem 1H -Spektrum

Tabelle 7 J_{PNP} in Tri- und Tetraphosphornitridverbindungen

$ \begin{array}{cccccc} & P^1 & & R^2 & & R^3 \\ & & & & & \\ X - P^1 & - N & - P^2 & - N & - P^3 & - Y \\ & & & & & \\ & R^1 & & R^2 & & R^3 \end{array} $						$ \begin{array}{c} \\ J_{PNP} \text{ [Hz]} \\ \end{array} $		Literatur
X	R^1	R^2	R^3	Y	Z	P^1P^2	P^2P^3	
Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	PCl_6	45,3		5
Cl	Cl	Cl	Cl	O		29,5	26,7	5
Cl	Cl	Cl	Cl	S		29,2; 27,5	3,5 ^a ; 12,2; 10,0	5; 39
Cl	Cl	Cl	Cl	$NPCl_3$	PCl_4	b		49
F	$N_3P_2F_4$	C	F	Cl	Cl	d	78	46
F	$N_3P_2F_4$	C	Cl	Cl	Cl	d	33	46
F	$N_3P_2F_4$	C	F	Cl	$NHSiMe_3$	d	70	46
F	$N_3P_2F_4$	C	Cl	Cl	$NHSiMe_3$	d	35	46
F	$N_3P_2F_4$	C	F	Cl	$NPCl_3$	d	78; 38 ^e	46
F	$N_3P_2F_4$	C	Cl	Cl	$NPCl_3$	d	d; 31 ^e	46

a $J_{P^1NP^3}$, Zitat 39

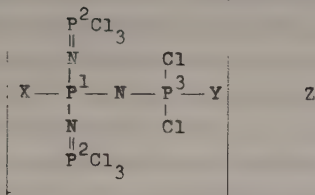
b komplexes $[AX]_2$ -Spektrum, $N = |^2J_{P^1NP^2} + ^4J_{P^1NP^3}| \approx 38 \text{ Hz}$

c P^1 ist Teil eines Cyclotriphosphazenenringes

d kein Wert angegeben

e $J_{P^3NP^4}$

Tabelle 8 J_{PNP} in verzweigten Tetraphosphornitridverbindungen



X	Y	Z	J_{PNP} P^1P^2	Hz P^1P^3	Literatur
Cl	Cl	PCl_6	29^{+1}		50
Cl	O		28,2	31,0	5
Cl	S		23,8	2	5
NPCl_3	Cl	JCl_2	29,9		§
NPCl_3	O		22,8	32,5	§

§ eigene Messung, vergl. Zitat 4d

2.4 Überblick

In den Tabellen im Abschnitt 2.3 wurden die Phosphazene soweit möglich aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit zusammengestellt. In allen Verbindungen sind die Phosphoratome fünfwertig, die Absolutbeträge der Kopplungskonstanten J_{PNP} erstrecken sich über einen Bereich von etwa 0 bis 130 Hz ^{x)}. Dieser Bereich ist erheblich kleiner als der der Kopplungskonstanten J_{PVP} direkt gebundener Phosphorkerne (Abschnitt 1.7). Da Kopplungskonstanten allgemein mit länger werdendem Kopplungsweg kleiner werden, entspricht dies der Erwartung. Die Einteilung in cyclische und offenkettige Phosphazene erscheint für die Größen von J_{PNP} zunächst nicht relevant. Einen deutlich erkennbaren Einfluß üben hingegen die Phosphorsubstituenten aus. Hohe Werte werden immer dann gefunden, wenn die Phosphoratome stark elektronegative Substituenten tragen. Mit abnehmender Elektronegativität der Substituenten nimmt auch in beinahe allen Fällen die Kopplung ab. Sowohl bei cyclischen (8) als auch bei offenkettigen (42) Phosphazenen wurden an ausgewählten Verbindungen bzw. Verbindungsreihen

^{x)} In fluorsubstituierten Diphosphinoaminen, $(\text{F}_2\text{P})_2\text{NR}$ (R = verschiedene Alkyl- bzw. Arylgruppen), kann J_{PNP} bis über 400 Hz ansteigen (51).

Beziehungen gefunden, die aufgrund des Zusammenhanges zwischen der PNP-Kopplung und der Elektronegativität der Phosphorsubstituenten eine Abschätzung von J_{PNP} ermöglichen. Sie sind allerdings in den zur Berechnung verwendeten Inkrementen nicht miteinander vergleichbar und bleiben nur beschränkt anwendbar (Abschnitte 2,6 und 2,7).

J_{PNP} wird aber nicht nur durch den Einfluß der Substituenten auf die Bindungsverhältnisse im PNP-Gerüst bestimmt, auch eine Störung des π -Bindungssystems wirkt sich auf die PNP-Kopplung aus. Die Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Phosphazenenstickstoff, z.B. durch Protonierung oder Alkylierung, führt zu einer deutlichen Abnahme von J_{PNP} (Abschnitt 2,9). Das Auftreten kleiner Kopplungskonstanten läßt dennoch nicht generell auf eine Störung des π -Bindungssystems schließen, da sich die J_{PNP} -Bereiche der Phosphazene und der Protonierungsderivate überschneiden. Auch beim Übergang von sechs- zu acht- und höhergliedrigen Cyclophosphazenen und zu offenkettigen Phosphazenen ändern sich die Bindungsverhältnisse im PNP-Gerüst, wie aus den Winkeln am Phosphor und Stickstoff abzulesen ist (52; 53). Ohne Frage sollte dies nicht ohne Auswirkungen auf J_{PNP} bleiben. Leider stehen die für einen diesbezüglichen Vergleich geeigneten Verbindungen mit gleichen Phosphorsubstituenten nur beschränkt zur Verfügung. In anderen Fällen wird ein Effekt des PNP-Bindungssystems von dem der Phosphorsubstituenten, wobei natürlich beide miteinander im Zusammenhang stehen, überdeckt (Abschnitt 2,8).

2.5 Vorzeichen der ^{31}P - ^{31}P -Kopplung in Phosphazenen

Bislang wurden in der Literatur nur zwei Bestimmungen des relativen Vorzeichens ^{x)} von J_{PNP} beschrieben. F. Heatley und S. M. Todd (7) und M. L. Heffernan und R. F. M. White (22) fanden übereinstimmend entgegengesetzte Vorzeichen für J_{PNP} und J_{PP} im Monofluoro-pentachloro- und im ge-

^{x)} Bei der Bestimmung des relativen Vorzeichens einer Kopplungskonstante wird eine Vorzeichenkombination für diese und eine mit ihr verknüpfte Kopplungskonstante festgelegt, im oben angegebenen Fall: $^+J_{\text{PNP}}$ und $^-J_{\text{PP}}$, oder $^-J_{\text{PNP}}$ und $^+J_{\text{PP}}$. Dies geschieht durch ein geeignetes Doppelresonanzexperiment (56), oder wie bei den obigen Verbindungen durch die Analyse und Berechnung (12) der komplexen Spektren vom Typ AB_2X (7), bzw. AB_2X_2 (22). Zur Definition des absoluten Vorzeichens und seiner experimentellen Bestimmung siehe Einführung!

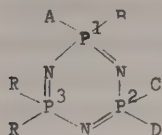
minal substituierten Difluoro-tetrachloro-cyclotriphosphazen. Nachdem die PF-Kopplung in $(i\text{-Pr})_2\text{PFC}$ als absolut negativ bestimmt wurde (54) und auch in ihrem ganzen Bereich negativ bleibt (55; vergl. Abschnitt 1.7), folgt, daß die PNP-Kopplung in den genannten Verbindungen absolut positiv ist (vergl. Fußnote Seite 89). Ein kurzer Ausblick auf zwei andere geminale $\text{P}^{\text{V}}\text{VP}$ -Kopplungen zeigt, daß J_{PVP} positiv und negativ sein kann. Für die POP-Kopplung wurde im Natrium-Diphosphit eine negative Kopplungskonstante gefunden (57). Die Substitution mit stark elektronegativen Resten läßt die Kopplung positiver werden. J_{POP} liegt im Diphosphorsäuretetrafluorid, $[\text{F}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{O}$, etwa bei 0 (null) Hz (58). Bei der Kopplung zweier Phosphorkerne in Übergangsmetallkomplexen ($\text{X}=\text{M}$) treten je nach der Art des Metalls und der Struktur des Komplexes beide Vorzeichen auf (59; 60).

Aufgrund des Zusammenhanges zwischen der Größe der Kopplung und der Elektronegativität der Phosphorsubstituenten, könnte man das gleiche Vorzeichen für J_{PNP} in allen Phosphazenen erwarten (8). Dies ist jedoch keineswegs sicher, einerseits wegen des Auftretens kleiner J_{PNP} -Werte, andererseits habe ich einen von dem Zusammenhang abweichenden Verlauf der PNP-Kopplung gefunden. In einer Verbindungsreihe offenkettiger Phosphazene nimmt der Absolutbetrag von J_{PNP} beim schrittweisen F/Cl-Austausch zunächst wie erwartet ab und dann wieder zu (Abschnitt 2.7.1). Geht man von der allgemeinen Gültigkeit der Elektronegativitätsabhängigkeit aus, so ist dieser Verlauf von J_{PNP} nur bei Vorzeichenumkehr verständlich (vergl. Abschnitt 1.7). Der Vorzeichenwechsel ist zwar weder bei den übrigen offenkettigen noch bei den cyclischen Phosphazenen so deutlich zu beobachten, doch gibt es in mehreren Fällen weitere Hinweise dafür. Deshalb kann eine allgemeine Diskussion der PNP-Kopplung, die sich auf die Absolutwerte von J_{PNP} stützt, nur allzuleicht zu Fehlschlüssen führen und es erscheint mir sinnvoller den Verlauf der PNP-Kopplung innerhalb einzelner Verbindungsgruppen und -reihen zu untersuchen. So vorzugehen ist wohl auch wegen des chemisch weiten Bereiches der erfaßten Verbindungen angebracht.

2.6 J_{PNP} in cyclischen Phosphazensystemen

2.6.1 Berechnung von J_{PNP} in Cyclotriphosphazenen

An einer Anzahl verschieden substituierter Cyclotriphosphazenen, die in Tabelle 2.3 mit ⁺) gekennzeichnet sind, wurde von E.G.Finer (8) folgende Gleichung zur Berechnung von J_{PNP} ermittelt.



$$J_{\text{P}^1\text{NP}^2} [\text{Hz}] = [\lambda(\text{A}) + \lambda(\text{B})] [\lambda(\text{C}) + \lambda(\text{D})]$$

Für λ sind dabei die Werte der Tab.A2/1 einzusetzen, die die Substituenteneffekte beinhalten sollen. Darin kommt hauptsächlich die Elektronegativität der unmittelbar an den Phosphor gebundenen Ligandatome zur Geltung.

Tab.A2/1

L	$\lambda(\text{L})$	Elektronegativität
F	7.00	3.90
OCH_2CF_3	5.71	3.50
OEt	5.31	3.50
OMe	5.31	3.50
OCHMe_2	5.21	3.50
OPh	5.93	3.50
Cl	3.57	3.15
NMe_2	3.21	3.05
NHPh	3.15	3.05
SSt	0.34	2.60
SPh	0.29	2.60

Die Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Kopplungskonstanten ist sehr gut, die Abweichungen betragen maximal 6 %. Der Erfolg der Gleichung wird von Finer so interpretiert: Die Kopplung wird durch das PNP- σ -Gerüst vermittelt und in ihrer Größe vom Fermi-Kontaktterm dominiert.

Die Kopplungskonstante J_{PNP} sollte demnach dem Produkt des s-Charakters beider Phosphoratome in ihren Bindungen zum Stickstoff proportional sein. Dabei wird angenommen, daß sich die N-Hybridisierung nicht ändert. Der s-Charakter der PN-Bindungen sollte von den Substituenten am Phosphor abhängen und mit steigender Elektronegativität derselben zunehmen. Es kann allerdings auch daran gedacht werden, daß elektronegative Substituenten über eine Erhöhung der effektiven Kernladung am Phosphor die Anregungsenergie sinken und damit J_{PNP} ansteigen lassen. Der Zusammenhang zwischen λ und Elektronegativität (nach M.L.Huggins (61)) ist jedenfalls unverkennbar.

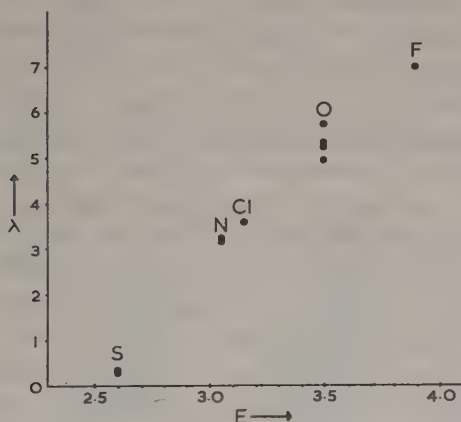


Abb. A2/4 (8) Zusammenhang zwischen λ und Elektronegativität

Die Streuung bei gegebener Elektronegativität wird darauf zurückgeführt, daß raumerfüllende Gruppen zu größeren Winkeln am Phosphor und höherem s-Charakter in den Bindungen des Phosphors zum Substituenten führen. Die Variation der Reste R an P^3 beeinflusst J_{PNP}^1 praktisch nicht. Das Vorzeichen der Kopplung in allen erfaßten (gekennzeichnet mit $^+$) Cyclotriphosphazenen ist gleich, doch kann dies Zufall sein. Ich habe versucht, diesen Ansatz auf weitere Cyclophosphazene, deren NMR-Daten inzwischen bekannt wurden, anzuwenden. Unter Verwendung der bereits festgelegten λ -Werte habe ich an einigen tetrachlor- und tetraphenylsubstituierten Cyclotriphosphazenen die λ -Werte für weitere Substituenten ermittelt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt, die bei der Berechnung eingesetzten Werte sind eingeklammert.

Tab.A2/2 λ -Werte N-gebundener Substituenten

	A	B	R = C = D	$J_{\text{exp.}}^{\text{1}} \text{NP}^2$ [Hz]	$\lambda(A)$	$\lambda(B)$
1)	Cl	NH ₂	Cl	46,5	(3,57)	2,95
2)	Cl	NPCl ₃	Cl	58,4	(3,57)	4,61
3)	NH ₂	NH ₂	Cl	48,5	3,40	3,40
4)	NPCl ₃	NPCl ₃	Cl	60,99	4,27	4,27
5)	NHPOCl ₂	NHPOCl ₂	Cl	46 [±] 2	3,22	3,22
6)	NH ₂	NPPH ₃	Cl	28 [±] 2	(2,95)	0,95
					(3,40)	0,52
7)	NPCl ₃	NPPH ₃	Cl	27 [±] 2	(4,61)	-1,03
					(4,27)	-0,49

Tab.A2/3 λ -Werte C-gebundener Substituenten und λ -Wert des Wasserstoff

	A	B	R = C = D	$J_{\text{exp.}}^{\text{1}} \text{NP}^2$ [Hz]	$\lambda(A)$	$\lambda(B)$	$\lambda(C; D)$
1)		F	Ph	32,9	(7,00)		1,18
2)		Cl	Ph	9,8 [±] 0,5	(3,57)		0,69
3)		NH ₂	Ph	16,8 [±] 0,5	(3,18) ^b		1,32
4)		NPCl ₃	Ph	14,5 [±] 0,5	(4,44) ^b		0,87
5)	Cl	Me	Ph	7,5 [±] 0,5	(3,57)	-0,07	(1,02) ^a
6)	NH ₂	Me	Ph	7,2 [±] 0,5	(3,18) ^b	0,32	(1,02) ^a
7)	OPh	H	NMe ₂	30,2 [±] 1,0	(4,93)	-0,22	(3,21)
8)	Me	H	NMe ₂	~0	(0,19) ^c	-0,19	(3,21)
				oder ca.15 ^d	(0,19) ^c	2,20	(3,21)

a Mittelwert aus vier Werten (Tab.A2/3, Verbindungen 1-4)

b Mittelwert aus zwei Werten (Tab.A2/2, Verbindungen 1;3 und 2;4)

c Mittelwert aus zwei Werten (Tab.A2/3, Verbindungen 5 und 6)

d vergl.folgenden Text

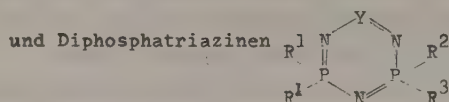
Durch die schrittweise Ableitung werden die neuen Werte zwar durch die verschleppten Fehler immer stärker belastet, aber es werden so auf einfache Weise und mit geringem Beobachtungsmaterial die λ -Werte von NH₂, NPCl₃, NPPH₃, Ph, Me und H erhalten. Sie ordnen sich zum Teil vernünftig in die Tabelle A2/1 ein. Andererseits unterscheiden sich die Werte glei-

cher Reste doch schon so stark, daß von einer allgemeingültigen Proportionalität zur Elektronegativität des Ligandatoms nicht mehr die Rede sein kann. Interessant ist das Auftreten negativer λ -Werte, gibt es doch Anlaß über das Vorzeichen der berechneten Kopplungskonstante J_{PNP} nachzusinnen. Folgt man der in Abb.A2/4 wiedergegebenen Beziehung, so sollten Substituenten mit einer Elektronegativität $< 2,5$ negative λ -Werte besitzen. Besäßen zwei geminale Substituenten negative λ -Werte, so würde ein Klammerausdruck der Gleichung negativ und somit auch die berechnete Kopplungskonstante J_{PNP} . λ ist für die C-gebundenen Reste in der Tat klein. Für H und in einem Fall sogar für Me resultieren negative, wenn auch sehr kleine und in Anbetracht der Streuung von null nicht signifikant verschiedene λ -Werte. Für Verbindung 8 in Tab.A2/3 würde sich daraus eine kleine, möglicherweise negative Kopplungskonstante ergeben. Gerade in diesem Fall ist sie aus dem ^{31}P -Spektrum nicht eindeutig bestimmbar. Das Signal des betreffenden Phosphors P^1 ist aufgrund der Kopplung mit dem direkt gebundenen Proton und den Protonen der Me-Gruppe zu einem Doppelquartett aufgespalten, wobei die beobachtete Linienverbreiterung durch eine PNP-Kopplung nahe bei null zu erklären wäre. Das Intensitätsverhältnis der erkennbaren Linien ist wegen des hohen Rauschuntergrundes aber nicht völlig eindeutig, so daß bei einem J_{PNP} -Wert von ca. 15 Hz das Signal auch als Doppelsextett interpretierbar wäre. Diese Möglichkeit wird aber durch den berechneten, viel zu hohen $\lambda(\text{H})$ -Wert ausgeschlossen (Tab.A2/3, Verbindung 8).

2.6.2 Zusammenhang zwischen J_{PNP} und den Bindungswinkeln am Phosphor und Stickstoff

Man wird erwarten dürfen, daß sich die Bindungswinkel am Phosphor eines cyclischen Phosphazens mit der Ringgröße, bei gleicher Ringgröße mit dem Auswechseln eines Ringgliedes und bei gleicher Ringstruktur mit den wechselnden Substituenten an diesem Phosphor ändern. Beim Auf- bzw. Zusammenbiegen des PNP-Gerüstfragmentes ändert sich die Hybridisierung aller drei Atome (52). Auch bei gleichbleibender Substitution ändern sich dabei die Kopplungskonstanten J_{PNP} in charakteristischer Weise. Beim Übergang von Cyclotriphosphazenen zu etwa gleich substituierten Diphosphatriazinen ist eine deutliche Abnahme zu J_{PNP} zu beobachten, vergl.Tab.A2/4.

Tab. A2/4 Vergleich von J_{PNP} in Cyclotriphosphazenen



R^1	R^2	R^3	Y	J_{PNP} [Hz]	Verhältnis
Cl	NHPh	NHPh	PCl_2	48	
Cl	NHt-But	NHt-But	CMe	27	0,56
Cl	NHt-But	NHt-But	CPh	27	0,56
Cl	Cl	NMe_2	PCl_2	49,7	
Cl	Cl	NHt-But	CMe	33	0,66
OCH_2CF_3	NHPh	NHPh	$\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$	72	
OMe	NHt-But	NHt-But	CMe	39	0,54
OMe	OMe	Cl	CNMe_2	65	0,77
OEt	OEt	Cl	CNMe_2	57	0,68
OMe	OMe	Cl	CMe	50	0,59
OEt	OEt	Cl	CPh	47	0,56
OEt	OEt	OEt	PPh_2	$>70^a$	
OMe	OMe	OMe	CNMe_2	70^{+15}_b	
OMe	OMe	OMe	CMe	$>50^a$	
OMe	OMe	OMe	CPh	$>50^a$	

a aus dem ^1H -Spektrum abgeschätzt

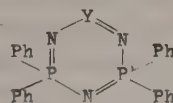
b aus dem ^1H -Spektrum berechnet, vergl. A3

Die Kopplung nimmt sowohl in den Cyclotriphosphazenen als auch in den Diphosphatriazinen mit steigender Elektronegativitätssumme der Substituenten zu. Obwohl nun die Substituenten in den verglichenen Verbindungen nicht exakt, sondern nur bezüglich des unmittelbar an den Phosphor gebundenen Ligandatoms gleich sind, ist das Verhältnis der Kopplungskonstanten mit einem Betrag um 0,6 nahezu konstant. Für die auftretenden Differenzen sind einerseits die Verschiedenheit der Substituenten, andererseits die des Ringgliedes Y verantwortlich. Während die Kopplungskonstanten in den Diphosphatriazinen mit $Y = \text{CMe}$ und $Y = \text{CPh}$ etwa gleich groß sind, sind sie für $Y = \text{CNMe}_2$ allgemein größer. All diese Unterschiede

sollten sich in den Strukturdaten widerspiegeln. Zwar sind für die oben genannten Verbindungen Strukturen nicht bestimmt, jedoch für drei gut vergleichbare Verbindungen, deren Kopplungskonstanten allerdings nicht bekannt sind. In der folgenden Tabelle werden die Strukturdaten des Hexaphenylcyclotriphosphazens (62) und die zweier Diphosphatriazine (63; 64) miteinander verglichen.

Tab.A2/5

Y	Winkel [Grad]			Abstände [Å]	
	PNP	NPN	CPC	PN	CN
PPh ₂	122,1	117,8	103,8	1,597	
CNMe ₂	115,4	117,1	104,1	1,597	1,336 a
CMe	115,4	116,5	105,4	1,597	1,335



a im Ring

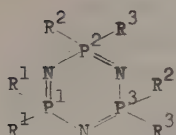
Die PN-Abstände im PNP-Fragment bleiben in allen drei Verbindungen gleich. Auffallend ist die Verkleinerung des Winkels PNP beim Übergang vom Cyclotriphosphazen zu den Diphosphatriazinen. Dies ist durch den zum PN- kürzeren CN-Abstand bedingt (63; 64). Der Winkel NPN nimmt in der Reihenfolge Y = PPh₂, CNMe₂, CMe ab, während der Winkel CPC in der gleichen Reihenfolge zunimmt. Daraus kann auf die Abnahme des s-Charakters in den cyclischen und auf dessen Zunahme in den exocyclischen Phosphorbindungen geschlossen werden. Ist man gewillt, entsprechende Abstufungen auch für die Cyclotriphosphazene bzw. Diphosphatriazine in Tab.A2/4 anzunehmen, lassen sich deren unterschiedliche Kopplungskonstanten erklären. In der gleichen Reihenfolge wie oben, nämlich Y = PR₂, CNMe₂ und CMe, verringert sich die PNP-Kopplung.

Beim Übergang von cyclischen Tri- zu gleich substituierten Tetraphosphazenen ändern sich wiederum, bei kürzer werdenden PN-Abständen, die Winkel am Phosphor und Stickstoff stark (52). Als Folge der Vergrößerung der Winkel PNP und NPN würde man, wenn der oben angenommenen Zusammenhang gilt, eine Zunahme der Kopplungskonstanten J_{PNP} erwarten. Leider ist der Vergleich der Kopplungskonstanten nicht befriedigend zu führen, da nur bei zwei Cyclotetraphosphazenen J_{PNP} bekannt ist und sich die Ergeb-

nisse entgegenstehen. Für jedes der beiden geminalen Cyclotetraphosphazene, $N_4P_4Cl_4Se_4$ und $N_4P_4Cl_4(NPCl_3)_4$, existieren entsprechende Cyclo-tri-phosphazene. Im ersten Fall nimmt bei der Ringerweiterung der Absolutbetrag von 4,8 auf 11,8 Hz zu, im zweiten Fall von 60,99 auf 39,4 Hz ab. Strukturuntersuchungen liegen für keine der vier Verbindungen vor.

Die substituentenbedingten Winkeländerungen in Cyclo-tri-phosphazenen lassen sich am besten an den symmetrischen Verbindungen $(NPR_2)_3$ aufzeigen. In der Reihenfolge $R = F, Cl, Br, Ph$ nimmt der Ringinnenwinkel am Phosphor ab, während der Außenwinkel sich vergrößert; der Winkel PNP, wie auch die PN-Bindungslänge nehmen zu (62). Aus diesen Veränderungen kann geschlossen werden, daß mit abnehmender Elektronegativität von R der s-Anteil aus den cyclischen in die exocyclischen Phosphorbindungen übergeht. Leider kennt man wegen der Symmetrie der Verbindungen ihre Kopplungskonstanten J_{PNP} nicht (Abschnitt 2.2) und ist für einen diesbezüglichen Vergleich auf unsymmetrisch substituierte Cyclo-tri-phosphazene angewiesen. Doch auch hier ist ein direkter Vergleich zwischen der Kopplung und der Struktur nicht zu führen, da entweder nur die Struktur (65-70) oder aber nur J_{PNP} bekannt ist. Eine ausführliche Diskussion der Strukturdaten unsymmetrischer Verbindungen zeigt, daß sich bei Variation der Substituenten nicht nur die Winkel an den Phosphoratomen, sondern auch im Gegensatz zur Annahme Finers (Abschnitt 2.6.1) die Winkel an den Phosphazennitstoffatomen ändern (62). Bei der Berechnung von J_{PNP} mittels $\lambda(L)$ -Werten bleibt dies zunächst ohne einen erkennbaren Effekt, da $\lambda(L)$ aus den experimentellen Kopplungskonstanten bestimmt wird und dabei die Einflüsse aller vier Substituenten eines Phosphors nur den exocyclischen angelastet werden. Die Streuung der von mir berechneten $\lambda(N)$ -Werte (Abschnitt 2.6.1) zeigt jedoch, daß bei formal gleicher Elektronegativität aller vier Substituenten die sonst recht gute Beziehung zwischen $\lambda(L)$ und der Elektronegativität in den Hintergrund tritt und was als Einfluß der cyclischen Substituenten interpretiert werden könnte. Er wird noch deutlicher erkennbar, verwendet man die in Cyclo-tri-phosphazenen bestimmten $\lambda(L)$ -Werte zur Berechnung von J_{PNP} in Diphosphatriazinen (4c). Wegen der Änderung der Ringwinkel weichen die berechneten von den experimentellen Kopplungskonstanten ab.

Auch in nichtgeminal substituierten Cyclotriphosphazenen darf man für die cis-/trans-Isomeren im gleichen PNP-Gerüstfragment unterschiedliche Ringwinkel und damit auch unterschiedliche Kopplungskonstanten erwarten. Mit den $\lambda(L)$ -Werten kann jedoch stets nur eine Kopplungskonstante berechnet werden. Die ^{31}P -Spektren nichtgeminal substituierter Ver-



bindungen gehören wie die geminal substituierten bei Vernachlässigen der mit den Phosphorkernen koppeln- den Kerne in den Resten R dem Spektraltyp A_2X an. Die daraus ermittelten Kopplungskonstanten $J_{AX} = J_{P^2NP^1} = J_{P^3NP^1}$ werden in erster Näherung durch die Elektronegativität von R bestimmt (Abschnitt 2.3, Tabelle 2).

Durch Vergleich der chemischen Verschiebungen der magnetisch aktiven Kerne ^1H und ^{19}F in den Resten können die Isomeren unterschieden werden (19; 20; 29). Im Fall $R^1 = R^2 = \text{F}$, $R^3 = \text{Ph}$ ist J_{AX} im trans-Isomeren größer als im cis-Isomeren und im Fall $R^1 = R^2 = \text{Cl}$ bzw. Br , $R^3 = \text{NMe}_2$ ist sie kleiner bzw. gleich. Wegen der magnetischen Nichtäquivalenz sowohl von P^2 und P^3 als auch der Substituentenkerne ^1H oder ^{19}F sind ihre Spektren komplex. Sie repräsentieren den Typ $X_nAA'X'_n$, wobei hier X für die Substituentenkerne steht. Über das Zustandekommen der komplexen Aufspaltungen besteht in der Literatur nicht immer Klarheit (20). Aus den abgebildeten ^1H -Spektrum beider Isomeren der Verbindung $R^1 = R^2 = \text{Br}$, $R^3 = \text{NMe}_2$ habe ich aufgrund des Signalbildes (vergl. A3) für das cis-Isomere eine größere Kopplungskonstante $J_{P^2NP^3}$ als für das trans-Isomere abgeschätzt, nämlich ca. 80 bzw. ca. 50 Hz.

Die beiden vorausstehenden Abschnitte beschließend kann festgestellt werden, daß die Berechnung von J_{PNP} in cyclischen Phosphazenen mit der angegebenen Gleichung nicht generell möglich und auch bei Cyclotriphosphazenen nicht unproblematisch ist. Die angegebenen und berechneten $\lambda(L)$ -Werte können nur beschränkt in beliebigen anderen Verbindungen angewendet werden, für neue Verbindungstypen müßte man neue Werte berechnen. Der Zusammenhang zwischen der Elektronegativität und den $\lambda(L)$ -Werten, die verdeckt die Einflüsse aller vier Substituenten eines Phosphors beinhalten, ist deshalb nur bei großer Elektronegativitätsdifferenz der cyclischen und der exocyclischen Substituenten klar zu erkennen. Trotz der Abweichungen der N-gebundenen Substituenten wird der Verlauf der Kopplung durch die Produkte der P-s-Elektronendichten in den PN-Bindungen, in

erster Näherung bestimmt durch die Elektronegativität der Substituenten, richtig wiedergegeben. Die Annahme, daß der Fermi-Kontaktterm bei der PNP-Kopplung dominiere, scheint grundsätzlich zutreffend zu sein.

2.6.3 Korrelation $J_{\text{PNP}}/\nu_{\text{as}}^{\text{PNP}}$ in cyclischen Phosphazenen

Die IR-Spektren cyclischer Phosphazene zeigen im Bereich von 1200 - 1400 cm^{-1} eine, gelegentlich auch zwei starke Absorptionsbanden, die einer bzw. zwei entarteten asymmetrischen Ringstreckungsschwingungen zugeordnet werden können und als charakteristisches Kennzeichen cyclischer Phosphazene gelten (71-76). An einer Fülle symmetrisch substituierter Verbindungen läßt sich belegen, daß die Frequenz von $\nu_{\text{as}}^{\text{PNP}}$ bei konstanter Ringgröße mit steigender Elektronegativität der Phosphorsubstituenten, sowie beim Übergang von Cyclo-tri- zu -tetraphosphazenen zunimmt (74-76). Bei F- bzw. Cl-substituierten Phosphazenen wird im Zuge der Ringerweiterung eine Frequenzerhöhung bis zum Zehnring und danach ein Abfall beobachtet (77; 78). Da auch die PNP-Kopplung bei konstanter Ringgröße mit der Elektronegativität der Phosphorsubstituenten ansteigt, besteht die Möglichkeit eine vielleicht nützliche, empirische Korrelation $J_{\text{PNP}}/\nu_{\text{as}}^{\text{PNP}}$ zu finden. Über den Verlauf der Kopplung beim Übergang von gleich substituierten Cyclo-tri- zu -tetraphosphazenen ist bislang eine sichere Aussage nicht möglich (Abschnitt 2.6.2). Im Fall der symmetrisch substituierten Cyclotriphosphazenen lassen sich wegen der fehlenden Kopplungskonstanten (Abschnitt 2.2) keine Wertpaare $J_{\text{PNP}}/\nu_{\text{as}}^{\text{PNP}}$ aufstellen, wohl aber für die unsymmetrisch substituierten Verbindungen. Hier wird allerdings die Auswertung der IR-Spektren schwieriger, da wegen der Symmetrieeinmischung die asymmetrische Ringschwingungsbande $\nu_{\text{as}}^{\text{PNP}}$ zu einem Dublett aufgespalten sein kann (79; 80), aber nicht sein muß (81-83; möglicherweise wird nur eine - die intensivste - Bande angegeben). In Substitutionsreihen $(\text{NP})_3\text{R}_{6-n}\text{R}'_n$, wobei R' elektronegativer als R ist, läßt sich mit wachsendem n eine deutliche, offenbar sogar lineare Zunahme der Wellenzahl von $\nu_{\text{as}}^{\text{PNP}}$ erkennen (79-82; 84), Abb.A2/5.

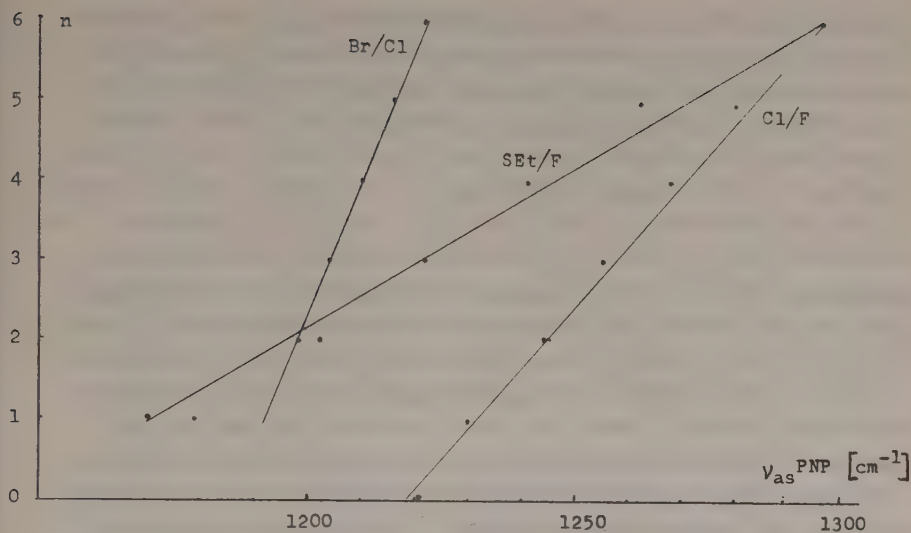


Abb. A2/5 Substitutionsgrad n und ν_{as}^{PNP} in $(NP)_3R_{6-n}R'_n$

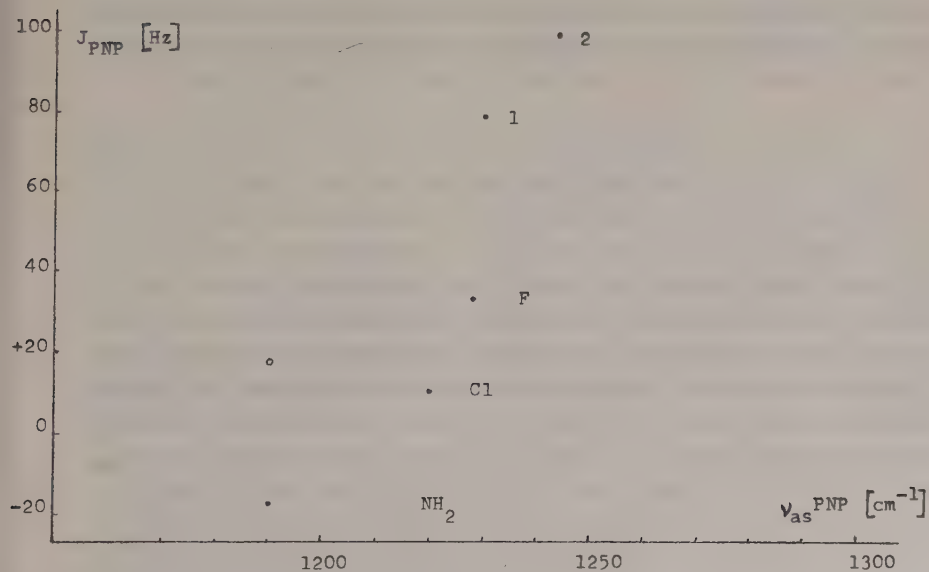


Abb. A2/6 J_{PNP} und ν_{as}^{PNP} in $(NP)_3Ph_4X_2$ ($X = NH_2; Cl; F$) und in $(NP)_3Cl_{6-n}F_n$ ($n=1; 2$)

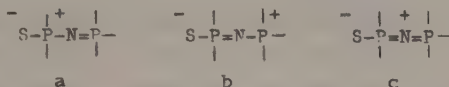
Leider stehen für den direkten Vergleich zwischen J_{PNP} und $\nu_{\text{as PNP}}$ nur wenige Verbindungen zur Verfügung, da meist entweder J_{PNP} oder $\nu_{\text{as PNP}}$ bekannt ist. In Abb. A2/6 wurde $J_{\text{PNP}} [\text{Hz}]$ und $\nu_{\text{as PNP}} [\text{cm}^{-1}]$ für die zwei Verbindungstypen $(\text{NP})_3\text{Cl}_{6-n}\text{F}_n$; $n = 1, 2$ und $(\text{NP})_3\text{Ph}_4\text{R}_2$; $\text{R} = \text{F}, \text{Cl}, \text{NH}_2$ gegeneinander aufgetragen. Es muß jedoch betont werden, daß die Zuordnung von $\nu_{\text{as PNP}}$ in den phenylsubstituierten Verbindungen wegen des Überlappens verschiedener IR-Banden (vergl. 76) nicht völlig zweifelsfrei ist. Die Zunahme von J_{PNP} und $\nu_{\text{as PNP}}$ bei Substitution mit elektronegativen Resten ist als Trend deutlich erkennbar, eine eindeutige Korrelation ist aber nicht zu belegen. Dem Absinken der Elektronegativität in der Reihe $(\text{NP})_3\text{Ph}_4\text{R}_2$; $\text{R} = \text{F}, \text{Cl}, \text{NH}_2$ (gleiches gilt für die $\lambda(\text{L})$ -Werte) sollte an sich eine stetige Abnahme von J_{PNP} und $\nu_{\text{as PNP}}$ entsprechen. Die zuletzt angeführte Verbindung würde sich besser einfügen, wenn man für ihre Kopplungskonstante ein negatives Vorzeichen annähme. In den IR-Spektren von Cyclotriphosphazenen mit Phosphazenseitenketten ist im Bereich von $1200\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ neben der Ringschwingung $\nu_{\text{as PNP}}$ auch die asymmetrische Valenzschwingung $\nu_{\text{as P}_2\text{N}}$ der Seitenketten zu finden (18; 85-87). Ihre Frequenz ist in den bislang untersuchten Verbindungen stets höher als die der Ringschwingung, eine Unterscheidung erscheint somit möglich (86; 87). In zwei Verbindungen, in denen beide möglichen Kopplungskonstanten bekannt sind (18), sind die exocyclischen Kopplungskonstanten kleiner als die cyclischen.

2.7 Acyclische Phosphazensysteme

2.7.1 J_{PNP} und Elektronegativität der Phosphorsubstituenten

Mit einem Blick auf die J_{PNP} -Werte in den Tabellen 6, 7 und 8 (Abschnitt 2.3) ist zu sehen, daß auch bei acyclischen Phosphazenen ebenso wie bei den cyclischen ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Elektronegativität der Phosphorsubstituenten und der Größe der Kopplung besteht. Dies wurde in der Literatur denn auch verschiedentlich bereits konstatiert (5; 9; 42).

F. Fluck und G. Heckmann (9) verknüpften den beobachteten Anstieg der Kopplung bei Austausch von Cl gegen F am PNPS-Gerüst mit der Öffnung des PNP-Winkels im Sinne einer stärkeren Wichtung der mesomeren Grenzformel c. Dies erscheint plausibel (vergl. Zitat 88),

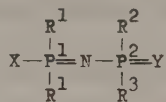


ist aber an der untersuchten Verbindungsreihe nicht durch Strukturdaten belegt. Der gleiche Effekt wird auch beim Austausch von Schwefel gegen Sauerstoff in den perchlorierten Verbindungen beobachtet (9), mit zunehmender Fluorsubstitution verschwindet er aber (vergl. Tab. A2/6).

H. W. Roesky und L. F. Grimm (42) fanden eine lineare Abhängigkeit der Kopplung in der Verbindungsreihe $\text{F}_2(\text{NH}_2)\text{PNPCl}_{2-n}\text{F}_n\text{S}$ vom Fluorierungsgrad n . Sie nimmt in der Reihe $n = 0, 1, 2$ von 57 über 89 bis 120 Hz zu. Die regelmäßige Zunahme der Kopplung um ca. 30 Hz pro eingeführtes F-Atom läßt an Substituenteninkremente denken. Es erscheint mir jedoch sinnvoller statt der Inkremente, die ohnedies nur aus den experimentellen Kopplungskonstanten zu ermitteln wären und mit Sicherheit in Beziehung zur Elektronegativität der Substituenten stünden, gleich die Elektronegativität der an den Phosphor gebundenen Ligandatome zu verwenden.

Zunächst habe ich den von Roesky (42) aufgefundenen Zusammenhang an weiteren, ähnlichen Verbindungsreihen überprüft, Tab. A2/6. In den Reihen 1, 4, 5, 6 ist wie in der bereits angegebenen Reihe 3 ein Anstieg der Kopplung von durchschnittlich 27 Hz pro eingeführtes F-Atom zu bemerken, jedenfalls solange an P^2 substituiert wird. Ganz anders verläuft die Kopplung beim Cl/F-Austausch an P^2 in Reihe 8, solange man nur die Absolutbeträge betrachtet. Unter der Annahme eines umgekehrten Vorzeichens in der ersten Verbindung resultiert auch für Reihe 8 der sonst beobachtete Anstieg von $+26,6$ auf $+$ (oder $+$). $4,0$ und $+28,2$ Hz. Bislang wurden weder relative noch absolute Vorzeichen der PNP-Kopplung in acyclischen Phosphazenen bestimmt. Da in der Regel die Kopplungen des Phosphors mit anderen Kernen bei Substitution mit elektronegativeren Resten positiver werden (Abschnitte 1.5, 1.7, 2.5), sollte dies auch hier gelten und J_{PNP} in

Tab.A2/6 J_{PNP} [Hz] in verschiedenen Diphosphornitridsulfiden und - oxiden beim Cl/F-Austausch an P^2 . Die eingeklammerten Werte sind $\nu_{\text{as}} P_2 N$ [cm^{-1}], vergl. Abschnitt 2.7.2.



X	Y	R ¹	R ² = Cl R ³ = Cl	Cl F	F F	$\chi_X + 2\chi_{R^1}^a$
1)	F	S	F 75 (1400)	105 (1415)	136 (1430)	12,30
2)	Cl	S	F 60 (1365)	100 ^b (1385)	130 ^b (1400)	11,03
3)	NH ₂	S	F 57 (1355)	89 (1355)	120 (1370)	11,27
4)	Ph	S	F 21 (1340)	47 (1355)	74 (1370)	10,70
5)	Cl	O	Cl 19,5 (1320)	46,5 (1350)	70 (1355)	8,49
6)	Cl	S	Cl 4,0 (1305)	40 (1328)	70 (1340)	8,49
7)	Cl	S	Ph -8 ^b (1282)	11,5 (1292)	33,6 (1304)	7,83
8)	Ph	S	Cl -26,6 (1276)	4,4 (1290)	28,2 (1302)	8,16
9)	Me	S	Cl	-0,3 (1310)	28,0 (1315)	8,16

a Summe der Elektronegativitätswerte der Substituenten an P^1 . An P^2 ist sie in einer Spalte jeweils konstant und steigt von links nach rechts an, 8,10, 9,37 und 10,64. Ausnahme ist die Reihe 5, hier ist die Summe jeweils um 1,06 größer. Als Elektronegativitätswerte sind die unmittelbar an die Phosphoratome gebundenen Elemente nach A.L.Allred und E.G.Rochow (89) eingesetzt.

b Erwartungswerte aufgrund der Korrelation $J_{\text{PNP}}/\nu_{\text{as}} P_2 N$, siehe Abschnitt 2.7.2

der ersten Verbindung der Reihe 8 absolut negativ sein. Es ist dabei zu beachten, daß die Absolutbeträge J_{PNP} im Zuge der Substitution größer oder kleiner werden können. Dies läßt sich auch an den beiden übrig gebliebenen Verbindungsreihen 7 und 9 feststellen. In beiden Reihen fehlen die experimentellen Kopplungskonstanten der ersten Verbindungen. In Reihe 7 kann ich aufgrund der Korrelation $J_{\text{PNP}}/\nu_{\text{as}} P_2 N$ (Abschnitt 2.7.2) einen Erwartungswert von etwa -8 Hz angeben. Er ergänzt Reihe 7 so, daß auch hier der sonst beobachtete Anstieg zustandekommt und bestätigt die

Extrapolation, insbesondere das negative Vorzeichen. Aus Reihe 9 wurde die erste Verbindung noch nicht dargestellt, sie sollte sich aber hinsichtlich J_{PNP} eng an die aus Reihe 8 anschließen. Es bleibt noch der Verlauf der Kopplung in vertikaler Richtung der Tab.A2/6 zu diskutieren. Die Verbindungsreihen wurden so angeordnet, daß ihre Kopplungskonstanten von oben nach unten kleiner bzw. negativer werden. Im Großen und Ganzen sinkt in dieser Reihenfolge auch die Elektronegativitätssumme der Substituenten an P^1 , ohne daß auf diesen Zusammenhang im Einzelfall (vergl. Reihen 2 und 3; oder 5,6 und 7) Verlaß wäre. Immerhin läßt die gleichlaufende Abhängigkeit der Kopplung von der Elektronegativität der Substituenten sowohl an P^1 wie an P^2 den Versuch, diese mit jener ähnlich wie bei cyclischen Phosphazenen zu verknüpfen, sinnvoll erscheinen. Dazu habe ich die Kopplungskonstanten der Verbindungen aus Tab.A2/6 und die dazugehörigen Produkte der Elektronegativitätssummen der Substituenten an P^1 und P^2 gegeneinander aufgetragen, Abb.A2/7. Wenn die Elektronegativitätssumme an jedem Phosphor in etwa den s-Charakter der PN-Bindung bestimmt, entspricht das Produkt der Summen den s-Anteilen der Phosphoratome im PNP-Bindungssystem und sollte für die Kopplung eine entscheidende Größe darstellen. Die oben gefolgerte Vorzeichenumkehr läßt sich allerdings mit den stets positiven Produkten nicht berechnen (vergl. Abschnitte 1,7 und 2,5).

In Abb.A2/7 ist eine Schar von Geraden zu sehen, deren jede einer Reihe aus Tab.A2/6 entspricht und mit ihrer Nummer gekennzeichnet ist. Die unterschiedlichen Steigungen zeigen, daß sich die Kopplung beim Cl/F-Austausch an P^2 nicht in allen Reihen gleich stark ändert und zwar weniger bei Substitution schwach elektronegativer Gruppen, z.B. Alkylgruppen an P^1 . In der Streuung von J_{PNP} bei annähernd gleichen Produkten kommt möglicherweise ein mit den Produkten nicht erfaßbarer Effekt des kopplungsübertragenden PNP-Bindungssystems zum Ausdruck. In dem Bereich, in dem die Produkte etwa 60 - 80 betragen, kommt es zu dem weiter oben gefolgerten Vorzeichenwechsel der Kopplungskonstanten. Insgesamt erweist sich die Auftragung der Kopplung gegen die Produkte der Elektronegativitätssummen an P^1 und P^2 als gerechtfertigt. Im gleichsinnigen Verlauf kann eine Bestätigung der dominierenden Rolle des Fermi-Kontakttermes gesehen werden. Die Werte aus einzelnen Reihen sind jedoch oft zu weit voneinander ent-

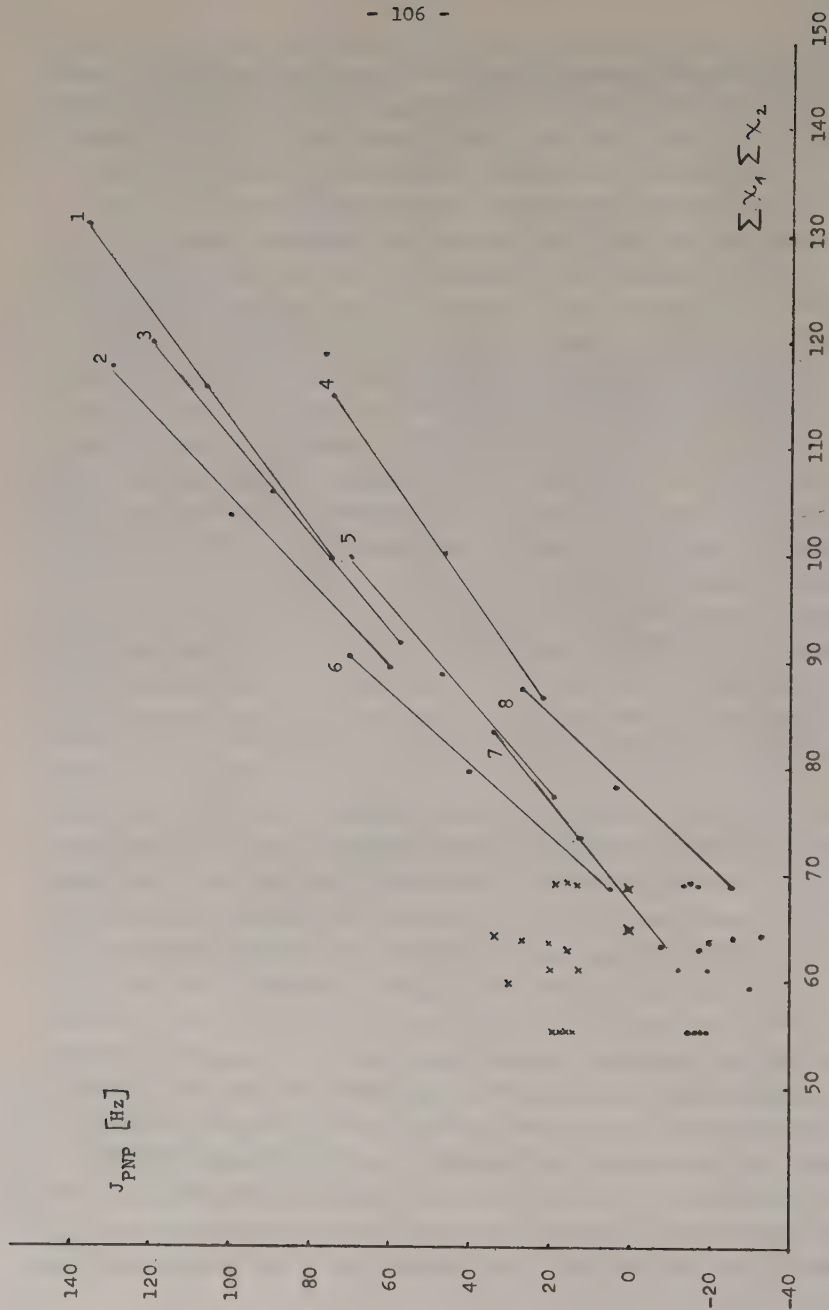


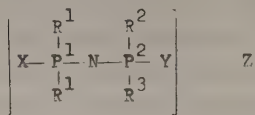
Abb. A2/7 J_{PNP} in Diphosphornitridverbindungen aufgetragen gegen die Produkte der Elektronegativitätssummen der Substituenten an P^1 und P^2 , vergl. Tab. A2/6 und A2/7.

fernt, um eine durchgehende Korrelation zu ermöglichen. Dies kann man an sich auch nicht erwarten, da die Elektronegativitätssumme der Ligan- den an einem Phosphor nur ein ungefähres Maß für den s-Charakter in der PN-Bindung sein kann. Mit der Elektronegativität wird sicher eine für die Hybridisierung des Phosphors wesentliche Eigenschaft der Substitu- enten, aber eben doch nur eine Eigenschaft erfaßt.

Noch größer kann die Streuung um die gedachte Gerade der $J_{\text{PNP}}/\sum \chi_1 \sum \chi_2$ - Proportionalität werden, bezieht man weitere Verbindungen mit ein. In Abb.A2/7 sind die Wertepaare der Verbindungen aus der Tab.A2/7 eingezeich- net. Da deren Kopplungskonstanten sowohl im positiven wie auch im negati- ven Bereich der Kopplung liegen könnten, wurden sie in beiden Bereichen eingetragen und mit einem Kreuz für $J_{\text{PNP}} > 0$ und einem Punkt für $J_{\text{PNP}} < 0$ gekennzeichnet. Die Abweichungen von der gedachten Geraden wären deut- lich geringer, besäßen die Verbindungen negative Kopplungskonstanten. Dafür spricht jedoch nicht in allen Fällen der substituentenbedingte Verlauf der Kopplung, so daß über das Vorzeichen nicht entschieden wer- den kann.

Die Verbindungen lassen sich in drei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe umfaßt Diphosphornitrid-oxide und -sulfide, die zweite unsymmetrisch sub- stituierte Diphosphornitrid-Kationen, die dritte symmetrisch substituier- te Diphosphornitridverbindungen. Alle Verbindungen entstammen dem eige- nen Arbeitskreis (3; 4), eine Übersicht über ihre Kopplungskonstanten wurde bislang noch nicht gegeben. In der letzten Gruppe kann J_{PNP} aus den ^1H -Spektren entweder direkt entnommen oder aus einigen Linienabstän- den berechnet werden (vergl.A3), war jedoch in den einfach aussehenden, und doch komplexen Spektren vom Typ $X_n A A' X'_n$ lange nicht zu ermitteln.

Tab.A2/7 J_{PNP} und $\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$ in verschiedenen Diphosphornitridverbindungen, vergl. Abschnitt 2.7.2



	X	R ¹	R ²	R ³	Y	Z	J_{PNP} [Hz] ^a	$\sum \chi_1 \sum \chi_2$ ^a	$\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$ [cm ⁻¹]
1)	MeS	Ph	Me	Me	O		21,0 [±] 1,5	63,2	1250
2)	MeS	Me	Me	Me	S		13,0 [±] 1,0	55,2	1208
3)	Cl	Ph	Et	Cl	O		18,8 [±] 1,5	69,0	
4)	Cl	Ph	Me	Cl	O		12 [±] 2 ^b	69,0	
5)	Cl	Ph	Et	Cl	Cl	Cl	34,0 [±] 1,0	63,8	
6)	Cl	Ph	Me	Cl	Cl	Cl	27,5 [±] 1,0	63,8	
7)	NH ₂	Ph	Me	NH ₂	NH ₂	Cl	16,0 [±] 2,0	69,2	
8)	Cl	Ph	Me	Me	Cl	Cl	20,5 [±] 1,5	61,1	1282
9)	Cl	Me	Me	Cl	Cl	Cl	15,5 [±] 2,0	63,8	
10)	NH ₂	Me	Me	NH ₂	NH ₂	Cl	~0 ^c	69,2	
11)	Cl	Me	Me	Me	Cl	Cl	12,0 [±] 1,0	61,1	1285
12)	NH ₂	Me	Me	Me	NH ₂	Cl	0	64,8	1250
13)	Br	Me	Me	Me	Br	Br ₃	30,0 [±] 5,0	59,6	1309
14)	MeS	Me	Me	Me	MeS	RPh ₄	19,8 [±] 0,3	55,2	1270
15)	MeS	Me	Me	Me	MeS	J	16,9 [±] 1,0	55,2	1250
16)	S	Me	Me	Me	S	H	15,9 [±] 1,0	55,2	916 ^d
17)	S	Me	Me	Me	S	1/2 Hg	15,8 [±] 1,0	55,2	1205
18)	S	Me	Me	Me	S	NH ₄	15,0 [±] 5,0	55,2	1150

a alle Wertepaare sind in Abb.A2/7 eingezeichnet

b Schätzwert; die Spektren (¹H; ³¹P) sind nicht mehr 1.Ordnung

c das ³¹P-Spektrum ist nicht völlig eindeutig

d $\nu_{\text{P}_2\text{NH}}$

Von Verbindung 1 zu Verbindung 2 nimmt J_{PNP} beim O/S-Austausch der Elektronegativitätsdifferenz entsprechend ähnlich ab, wie eingangs dieses Abschnittes für die Hexachlorverbindung besprochen. Dies spricht gegen negative Kopplungskonstanten, da sonst der Absolutwert J_{PNP} in 2 größer sein

sollte. Mit dem Cl/Cl-Austausch und damit Übergang zum Kation (3/5 und 4/6) steigen die Kopplungskonstanten an, wobei J_{PNP} für 4 allerdings ein Schätzwert ist. Falls aber die Kopplungsänderung in beiden Vergleichsfällen etwa 15 Hz beträgt, kommt man wieder zu ca. 12 Hz. Eine nochmalige Bestätigung findet dieser Wert in der Abnahme von J_{PNP} um 6,5 Hz beim Et/Me-Austausch in den Verbindungen 5 und 6, wenn man den gleichen Betrag auch für 3 und 4 annimmt. Substitution eines Chlor gegen eine Methylgruppe (6/8 und 8/11) vermindert J_{PNP} in der aufgrund der geringeren Elektronegativität erwarteten Weise. Auch beim Austausch von Phenyl- gegen Methylgruppen (Verbindungen 6/9 und 8/11), wird eine Abnahme der Kopplung um 6 bzw. 4 Hz pro Methylgruppe beobachtet. Entgegen den Abstufungen der Elektronegativitätswerte fällt J_{PNP} beim Austausch von Cl- gegen NH_2 -Reste (6/7, 9/10 und 11/12, vergl. auch Tab. A2/6, Reihen 2 und 3). Falls dieser Schritt für alle drei Verbindungspaare annähernd gleich verlief, wäre in Verbindung 10 $J_{\text{PNP}} \approx 4$ Hz, mithin deutlich von null verschieden. Das ^{31}P -Spektrum wurde zu wiederholten Malen aufgenommen und spricht an sich für einen Wert nahe null, ist allerdings nicht so eindeutig, daß der Wert von 4 Hz bestätigt werden kann. Am schwersten sind die Kopplungsverhältnisse der symmetrischen tetramethylsubstituierten Verbindungen zu beurteilen, ganz abgesehen von den Schwierigkeiten J_{PNP} erst einmal zu erhalten. Die Elektronegativität von X (=Y) ist zumindest mit den Absolutbeträgen J_{PNP} nicht in Einklang zu bringen. Bei den Verbindungen 14 und 15 ist ein Anioneneffekt auf die Kopplung deutlich zu erkennen. Er wurde auch bei der Lage der IR-Schwingungsbande $\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$ gefunden (15; vergl. Abschnitt 2.7.2). In der Reihe zunehmender S-Methylierung der Tetramethyl-dithio-imidodiphosphinsäure, Verbindungen 16, 2 und 14 bzw. 15, zeigt J_{PNP} einen Gang: 15,9, 13,0 und 16,9 bzw. 19,8 Hz, der aber zunächst nicht zu interpretieren ist.

2.7.2 Korrelation $J_{\text{PNP}}/\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$ in acyclischen Phosphazenen.

Die Lage der PN-Valenzschwingung in verschiedenartig substituierten Phosphiniminen wurde eingehend diskutiert (90;91). Sie ist von den Substituenten zu komplex abhängig, als daß in der Regel eine Vorhersage möglich wäre. Bei der Untersuchung des IR-Spektrums des $\text{N}(\text{PCl}_3)_2$ -Kations fanden J. Goubeau et al. (53) zwei PN-Valenzschwingungen und schlossen daraus auf eine gewinkelte Struktur. Den PNP-Winkel schätzten sie aus den Kraftkonstanten

zu etwa 140° ab. Die höhere, sehr starke Bande bei ca. 1300 cm^{-1} wurde der asymmetrischen Valenzschwingung, $\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$, die tiefere bei etwa 800 cm^{-1} der symmetrischen Valenzschwingung, $\nu_{\text{s}} \text{P}_2\text{N}$, zugeordnet. Die Lage beider Banden und die Größe des PNP-Winkels variiert mit dem Anion, vergl. auch (15). In den verschiedenen halogenierten Diphosphornitridverbindungen, deren Kopplungskonstanten J_{PNP} bekannt sind, ist in der Regel nur $\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$ mit Sicherheit auszumachen, ebenso in den alkylsubstituierten. $\nu_{\text{s}} \text{P}_2\text{N}$ läßt sich leider in den meisten Fällen nicht sicher zuordnen (15). Wie bei den cyclischen (Abschnitt 2.6.3) habe ich auch bei den acyclischen Phosphazenen die streckenweise recht gute Korrelation $J_{\text{PNP}}/\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$ gefunden. In der Abb. A2/8 sind die verfügbaren Wertepaare (4b; 15; 36; 42; 44; 46; 47; 84) der Verbindungen aus den Tab. A2/6 und A2/7 gegeneinander aufgetragen und wie dort numeriert. Die Kopplungskonstanten aller Verbindungen, die nicht mit großer Sicherheit ein negatives Vorzeichen besitzen (Abschnitt 2.7.1), wurden im positiven Bereich der Kopplung eingezeichnet.

Die außerordentliche Ähnlichkeit mit Abb. A2/7 fällt sofort auf. Dies ist auch nicht verwunderlich, da einerseits dieselben Verbindungen betrachtet werden, andererseits ja ein Zusammenhang zwischen der Elektronegativität der Substituenten und der Lage der PN-Schwingungsbanden besteht (42; 71-76). Eine generelle Proportionalität von $\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$ und J_{PNP} ist zwar erkennbar, wird aber nur schlecht erfüllt. Für den Cl/F-Austausch am Phosphor P^2 bei gleichbleibender Substitution am Phosphor P^1 bilden die Punkte jedesmal recht streng eine Gerade, so daß innerhalb einer Reihe die eine Größe bei Kenntnis der anderen vorhergesagt werden kann. Die in Tab. A2/6 angegebenen Schätzwerte für J_{PNP} wurden aus dieser Abbildung entnommen. Die kleinste Kopplungskonstante aus Reihe 7 ergibt sich ohne Schwierigkeit. Für die Gerade 2 gibt es drei IR-Meßpunkte, aber nur eine Kopplungskonstante. Für die Extrapolation durfte angenommen werden, daß Gerade 2 eine ähnliche Steigung wie die Geraden 1 und 3 haben würde, da sich die Verbindungen nur durch einem einzigen Substituenten an P^1 , nämlich Cl, F, NH_2 , unterscheiden. Ähnlich sollten sich in Verbindungsreihen, in denen bislang nur $\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$ angegeben wurde (86; 92), bei Kenntnis einzelner Kopplungskonstanten die anderen abschätzen lassen. Allgemein ist zu beobachten, daß sich bei Variation der Substituenten an P^1 die Lage von $\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$ ändert, doch auch bei Berücksichtigen der Masseneffekte fallen die Geraden nicht zusammen. Deutlich abgesetzt vom Bereich der überwiegend halogensubstituierten

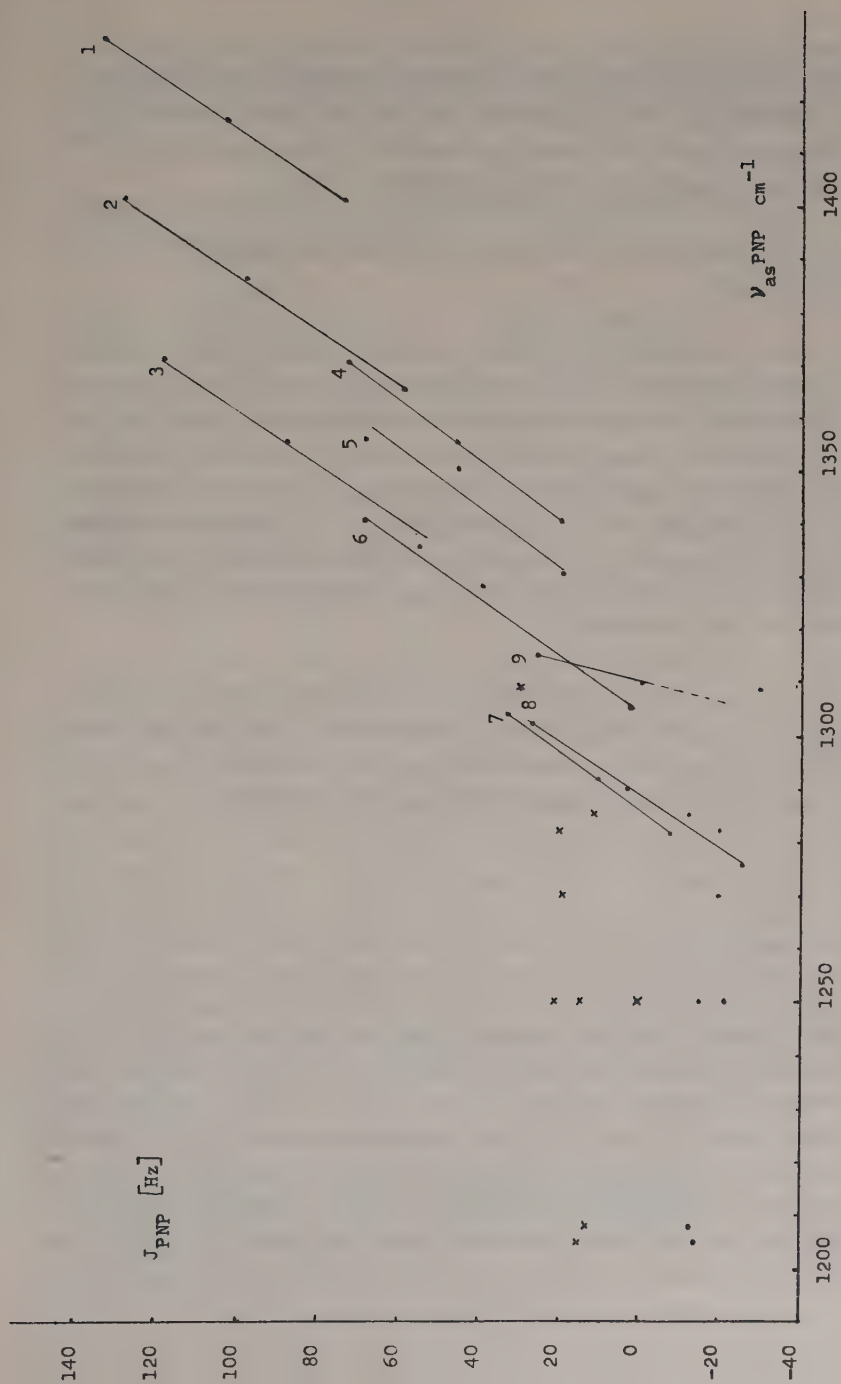


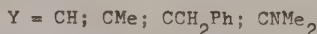
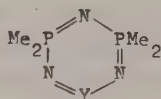
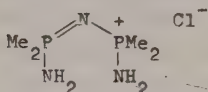
Abb. A2/8 J_{PNP} und $\nu_{\text{as}}^{\text{PNP}}$ in Diphosphornitridverbindungen, vergl. Tab. A2/6 und A2/7.

Verbindungen liegen die Meßwerte der überwiegend alkylsubstituierten Diphosphornitridverbindungen. Hier ist eine Diskussion des Zusammenhanges zwischen J_{PNP} und $\nu_{\text{as}}^{\text{P-N}}$ nicht möglich, da einerseits nur wenige korrespondierende Wertepaare zur Verfügung stehen, andererseits hier ein Vorzeichenwechsel möglich erscheint.

2.8 J_{PNP} und Struktur beim Vergleich cyclischer und acyclischer Phosphazene

Der bei den verschiedenen cyclischen Phosphazenen aufgezeigte Zusammenhang zwischen der Größe der Kopplung und dem PNP-Winkel (Abschnitt 2.6.2) läßt sich auch bei den acyclischen Verbindungen erkennen, wenn auch wegen der fehlenden Kopplungskonstanten in den Verbindungen mit bekannten Strukturdaten nicht exakt belegen. Die PNP-Winkel in Diphosphornitridverbindungen sind mit $140 - 130^\circ$ größer als die der Cyclotriphosphazene, nehmen aber im Gegensatz zu diesen mit der Elektronegativität der Phosphorsubstituenten ab (53; 88; 93; 94). Im polymeren $(\text{NPCl}_2)_n$ wurde der PNP-Winkel zu 127° bestimmt (95).

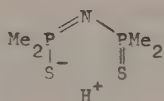
Der Gang von J_{PNP} beim Übergang von acyclischen zu im Rahmen des Möglichen gleich substituierten cyclischen Phosphazenen läßt sich nur an wenigen Verbindungen verfolgen. Ausgehend von der folgenden offenkettigen Verbindung wurden einige Diphosphatriazine dargestellt (96).



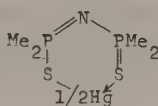
Wegen der Symmetrie der Verbindungen erhält man Spektren vom Typ $X_n A A' X'_n$, in denen J_{PNP} am günstigsten aus den ^1H -Spektren (X-Teil) bestimmt wird. Abbildungen und Analyse der Spektren sind in A3 zu finden. In der Ausgangsverbindung liegt J_{PNP} nahe null, die Kopplungskonstanten in den Diphosphatriazinen sind zwar klein, aber deutlich von null verschieden. Leider konnten sie wegen der mangelnden Auflösung der Spektren und wegen störender Verunreinigungen nicht exakt bestimmt werden. Weiterhin ist keine Angabe über das hier besonders interessierende Vorzeichen von J_{PNP} möglich, da

auch bei der Berechnung der Spektren nur die relativen Vorzeichen von J_{AX} und J_{AY} , nicht aber von $J_{AA'} = J_{PNP}$ ermittelt werden können, vergl. A3.

In einem weiteren Fall ist beim Ringschluß keine Veränderung des Absolutbetrages von J_{PNP} zu beobachten.



$$J_{PNP} = 15,9 \text{ Hz}$$



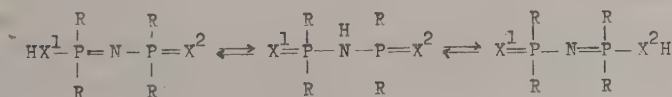
$$J_{PNP} = 15,8 \text{ Hz}$$

Für die analogen Ni(II)- und Fe(II)-Komplexe stehen Strukturdaten zur Verfügung (97; 98). Die PNP-Winkel betragen $127,3^\circ$ beim Ni- und beim Fe-Komplex $128,6$ und $136,1^\circ$. Der mutmaßliche PNP-Winkel der acyclischen Verbindung ist davon sicher nicht allzu verschieden (s.o.).

2.9 Am Stickstoff protonierte oder alkylierte Phosphazene.

Es ist bekannt, daß die ^{31}P - ^1H -Kopplung über einen Phosphazenenstickstoff sinkt, wenn das freie Elektronenpaar des Stickstoffs beansprucht wird und sich damit der Charakter der PN-Bindung ändert (96). Das Gleiche sollte auch bei der PNP-Kopplung beobachtbar sein und läßt sich auch an einigen Beispielen studieren.

Die Methylierung von Diphosphornitrid-oxiden und -sulfiden und den Anionen der Imidodiphosphin- und Dithio-imidodiphosphinsäuren führt nicht zu N-Methylderivaten (15). Dagegen scheint das Tautomeriegleichgewicht zumindest bei den Dithio-imidodiphosphinsäuren auf seiten der NH-Form zu liegen, was durch die Verschiebung von $\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$ zu niedrigerer Frequenz belegt wird (99).

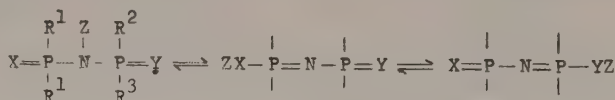


$$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}; \text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{O}; \text{X}^1 = \text{O}, \text{X}^2 = \text{S}$$

Dementgegen ergibt sich aus dem ^1H -Spektrum der Tetramethyl-dithio-imido-diphosphinsäure aus dem eine Kopplungskonstante der gleichen Größe wie die des Anions, nämlich $J_{\text{PNP}} = 15,9 \text{ Hz}$ (vergl. Abschnitt 2.7.1).

Eindeutig dagegen läßt sich die Protonierung am Stickstoff in folgenden Verbindungsreihen belegen (41; 42).

Tab. A2/8

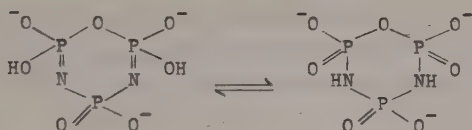


	X	R ¹	R ²	R ³	Y	Z	J _{PNP} [Hz]
1)	O	F	F	F	S	H	11,0
2)	O	F	F	F	S	D	11,5
3)	O	F	F	Cl	S	D	8,0
4)	O	F	Cl	Cl	S	H	0
5)	O	OPh	OPh	NH ₂	O	H	12,0
6)	O	OPh	OH	OH	O	H	14,0
7)	O	OPh	O	OH	O	H	10,0
8)	O	OPh	O	O	O	H	8,0
9)	O	OPh	O	O	O		31,0

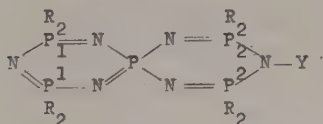
Die Protonierung des Stickstoffes, bestätigt durch ν_{PNH} (42), führt zu einer drastischen Abnahme der PNP-Kopplung, die Konstanten der anderen Tautomeren würde man aufgrund der durchweg hoch elektronegativen Substituenten um fast eine Zehnerpotenz höher schätzen. Wie sonst üblich nimmt auch hier mit sinkender Elektronegativität der Substituenten die Kopplung ab. In den Verbindungen 6 bis 8 nimmt J_{PNP} mit der Deprotonierung der OH-Gruppen zunächst ab. Ein vergleichbares Verhalten war auch bei der PH-Kopplung (Abschnitt 1.5.1.1) zu beobachten. Bei einem Überschuß an Base wird nun auch der Stickstoff deprotoniert, J_{PNP} steigt zu Verbindung 9 gewaltig an. Man darf annehmen, daß mit der Deprotonierung der s-Charakter von seiten des Stickstoffs ansteigt. Umgekehrt läßt sich die Abnahme der PNP-Kopplung bei Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Phosphazenenstickstoff mit der Abnahme des s-Charakters in den PN-Bindungen hinreichend erklären. Die Verringerung des s-Charakters in den PN-Bindungen sollte sich auch in

den PNP-Winkeln zu erkennen geben. Strukturuntersuchungen stickstoffprotonierter acyclischer Phosphazene sind meines Wissens noch nicht bekannt.

Von protonierten Cyclotriphosphazenen (4b; 4d; 65; 100; 101) konnten bislang keine Kopplungskonstanten J_{PNP} bestimmt werden. Im folgenden Anion wurden für J_{PNP} 8 Hz gemessen. Es wäre nach der ersten Grenzformel als Cyclophosphazen anzusprechen und ließe wegen der elektronegativen Substituenten eine etwa zehnmal größere Kopplungskonstante erwarten. Der niedrige experimentelle Wert vereinbart sich nach der obigen Erwartung mit dem zweiten Tautomer.



Nicht so gut läßt sich der Effekt der Alkylierung eines, bzw. die Protonierung eines oder zweier Stickstoffatome bei den Spirophosphazenen verfolgen.

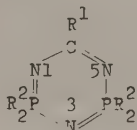


Verbindung 1 : R = Cl, Y = Me

Verbindung 2 : R = Ph, Y = H

In Verbindung 1 ist die Position der Methylgruppe durch die Synthese festgelegt. Das Signal des zentralen Phosphors ist durch Kopplung mit den beiden Phosphor P^1 zu einem Triplett, $J_{\text{PNP}} = 60$ Hz, aufgespalten. Eine Kopplung mit den Phosphorkernen P^2 wird nach Ansicht des Autors aus sterischen Gründen nicht beobachtet (34). Der Effekt der Methylierung ist in diesem Fall nur als mittelbar zu bezeichnen. In Verbindung 2 wird durch raschen Protonenaustausch Symmetrie vorgetäuscht. Im ^{31}P -Spektrum werden nur zwei Signale im Verhältnis 4:1 gefunden. Das Signal des zentralen Phosphors ist ein Quintett mit $J_{\text{PNP}} = 11,8$ Hz. Es fehlt jedoch der Wert für die deprotonierte Verbindung, die ein Anion sein muß. Umsetzen von 2 mit HCl bzw. HSbCl_6 führt zu Salzen, die natürlich ebenfalls Vergleichswerte liefern. Deren Kopplungskonstanten sind mit 12 bzw. $J = 8$ Hz - wegen raschen Positionswechsels beider Protonen wird Symmetrie vorgetäuscht - gegenüber der Ausgangsverbindung nicht wesentlich verändert.

In Diphosphatriazinen erfolgt die Protonierung oder Alkylierung an den Stickstoffatomen N¹ oder N⁵ und nicht an N³ (96), weshalb damit die PNP-Kopplung nicht unmittelbar beeinflußt wird.



Immerhin könnte man wegen der Streckung der CN-Bindung eine Aufweitung des PNP-Gerüstfragmentes verbunden mit einem Anstieg der Kopplung erwarten (vergl. Abschnitt 2.6.2). In den protonierten Verbindungen findet bei Raumtemperatur rascher Platzwechsel des Protons statt und da kein temperierbarer ³¹P-Probenkopf zur Verfügung stand, war J_{PNP} nicht zu ermitteln. In den methylierten Diphosphatriazinen konnte J_{PNP} aus den stark aufgespaltenen Phosphorsignalen (auch die Reste R² und Alkylgruppen) nicht entnommen werden.

2.10 Literaturzusammenstellung

- 1 R.A.Shaw, Endeavour 27, 74 (1967);
Record of Chemical Progress 28, (1969).
- 2 S.Pantel und M.Becke-Goehring, Sechs- u. achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1969.
- 3 A.Schmidpeter und Mitarbeiter, "Über Phosphazene", Phosphazene XLII, J.Ebeling, M.Avitabile Leva, H.Stary und A.Schmidpeter, Z.Naturforsch.26b, 650 (1971).
- 4a H.Brecht, Dissertation, München 1968,
- 4b J.Ebeling, Dissertation, München 1968,
- 4c N.Schindler, Dissertation, München 1969,
- 4d C.Weingand, Dissertation, München 1970,
- 4e H.Rosknecht, Dissertation, München 1971.
- 5 E.Fluck, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der Anorganischen Chemie, S.273, 274, Springer-Verlag, Berlin 1963.
- 6 V.Mark, C.H.Dungan, M.M.Crutchfield und J.R.van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry 5, 227, Interscience Publishers 1967.
- 7 F.Heatley und S.M.Todd, J.Chem.Soc.A 1966, 1152.
- 8 E.G.Finer, J.Mol.Spectr.23, 104 (1967).
- 9 E.Fluck und G.Heckmann, Z.Naturforsch.24b, 953 (1969).
- 10 A.Schmidpeter und C.Weingand, Angew.Chem.81, 573 (1969).
- 11 A.Schmidpeter und H.Eiletz, nicht veröffentlicht.
- 12 J.A.Pople, W.G.Schneider und H.J.Bernstein, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, S.480, McGraw Hill Book Company 1959.
- 13 P.Diehl und J.A.Pople, Mol.Phys.3, 557 (1960).
- 14 E.G.Finer und R.K.Harris, J.Chem.Soc.A 1969, 1972.
- 15 A.Schmidpeter, H.Brecht und J.Ebeling, Chem.Ber.101, 3902 (1968).
- 16 R.K.Harris, Canad.J.Chem.42, 2275 (1964).
- 17 E.G.Finer und R.K.Harris, J.Mol.Spectr.33, 72 (1970).
- 18 G.R.Feistel und T.Moeller, J.Inorg.Nucl.Chem.29, 2731 (1967).
- 19 R.Keat, S.K.Ray und R.A.Shaw, J.Chem.Soc.1965, 7193.
- 20 G.Engelhardt, E.Steger und R.Stahlberg, Z.Naturforsch.21b, 586 (1966).
- 21 M.Biddlestone, R.A.Shaw und D.Taylor, Chem.Comm.1969, 320.
- 22 M.L.Heffernan und R.F.M.White, J.Chem.Soc.1961, 1382.
- 23 H.P.Latscha, Z.anorg.allg.Chem.362, 7 (1968).

- 24 H.Lederle, G.Ottmann und E.Kober, Inorg.Chem.5, 1818 (1966).
- 25 M.K.Feldt und T.Moeller, J.Inorg.Nucl.Chem.30, 2351 (1968).
- 26 N.Boden, J.W.Emsley, J.Feeney und L.H.Sutcliffe, Chem. & Ind. 1962, 1909
- 27 C.W.Allen, F.Y.Tsang und T.Moeller, Inorg.Chem.7, 2183 (1968).
- 28 C.Hewlett und R.A.Shaw, J.Chem.Soc.A 1966, 56.
- 29 C.W.Allen und T.Moeller, Inorg.Chem.7, 2177 (1968).
- 30 A.Schmidpeter und N.Schindler, Chem.Ber.102, 856 (1969).
- 31 A.Schmidpeter und N.Schindler, Z.anorg.allg.Chem.372, 214 (1970).
- 32 A.Slawisch und J.Pietschmann, Z.Naturforsch.25b, 321 (1970).
- 33 W.Lehr, Habilitationsschrift, Heidelberg 1971.
- 34 W.Lehr, Z.anorg.allg.Chem.371, 225 (1970).
- 35 A.Schmidpeter, H.Eiletz und K.Schumann, nicht veröffentlicht.
- 36 O.Glemser, U.Biermann und S.P.von Halasz,
Inorg.Nucl.Chem.Letters 5, 501 (1969).
- 37 H.W.Roesky und E.Niecke, Z.Naturforsch.24b, 1101 (1969).
- 38 M.Becke-Goehring, A.Debo, E.Fluck und W.Goetze,
Chem.Ber.94, 1383 (1961).
- 39 H.Agahigian, D.Vickers, J.Roscoe und J.Bishop,
J.chem.Phys.39, 1621 (1963).
- 40 M.Becke-Goehring, W.Haubold und H.-P.Latscha,
Z.anorg.allg.Chem.333, 120 (1964).
- 41 M.L.Nielsen und J.V.Pustinger, J.Phys.Chem.68, 152 (1964).
- 42 H.W.Roesky und L.F.Grimm, Chem.Ber.103, 3114 (1970).
- 43 H.W.Roesky, Z.Naturforsch.25b, 777 (1970).
- 44 H.W.Roesky, Chem.Ber.101, 3679 (1968).
- 45 M.Becke-Goehring und P.Jung, Z.anorg.allg.Chem.372, 233 (1970).
- 46 H.W.Roesky, W.Grosse-Böwing und E.Niecke, Chem.Ber.104, 653 (1971).
- 47 H.W.Roesky und L.F.Grimm, Chem.Ber.102, 2319 (1969).
- 48 H.W.Roesky, Chem.Ber.103, 694 (1970).
- 49 E.F.Moran, J.Inorg.Nucl.Chem.30, 1405 (1968).
- 50 H.-P.Latscha, W.Haubold und M.Becke-Goehring,
Z.anorg.allg.Chem.339, 82 (1965).
- 51 J.F.Nixon, J.Chem.Soc.A 1968, 2689.
- 52 K.A.R.Mitchell, Chem.Rev. 1969, 157, (J.Chem.Soc.A 1968, 2683).
- 53 R.Baumgärtner, W.Sawodny und J.Goubeau,
Z.anorg.allg.Chem.340, 246 (1965).

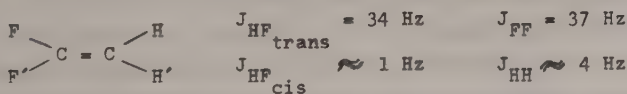
- 54 R.R.Dean und W.McFarlane, Chem.Comm.1967, 840.
- 55 C.J.Jameson, J.Am.Chem.Soc.91, 6232 (1969).
- 56 W.von Philipsborn, Angew.Chem.83, 470 (1971).
- 57 W.McFarlane, J.Chem.Soc.A 1968, 1715.
- 58a D.J.Mowthorpe und A.C.Chapman, Spectrochim.Acta 23A, 451 (1967).
- 58b W.E.Hill, D.W.A.Sharp und C.B.Colburn, J.Chem.Phys.50, 612 (1969).
- 59 R.D.Bertrand, F.B.Ogilvie und J.G.Verkaide, J.Am.Chem.Soc.92, 1908 (1970).
- 60 F.B.Ogilvie, J.M.Jenkins und J.G.Verkaide, J.Am.Chem.Soc.92, 1916 (1970).
- 61 M.L.Huggins, J.Am.Chem.Soc.75, 4123 (1953).
- 62 F.R.Ahmed, P.Singh und W.H.Barnes, Acta Cryst.B25, 316' (1969).
- 63 F.R.Ahmed und D.R.Pollard, Acta Cryst.B27, 163 (1971).
- 64 D.R.Pollard und F.R.Ahmed, Acta Cryst.B27, 172 (1971).
- 65 N.V.Mani und A.J.Wagner, Chem.Comm.1968, 658.
- 66 N.V.Mani, F.R.Ahmed und W.H.Barnes, Acta Cryst.19, 693 (1965).
- 67 N.V.Mani, F.R.Ahmed und W.H.Barnes, Acta Cryst.21, 375 (1966).
- 68 C.W.Allen, J.B.Faught, T.Moeller und J.C.Paul, Inorg.Chem.8, 1719 (1969).
- 69 R.Olthof, Acta Cryst.B25, 2040 (1969).
- 70 J.B.Faught, T.Moeller und J.C.Paul, Inorg.Chem.9, 1656 (1970).
- 71 L.W.Daasch, J.Am.Chem.Soc.76, 3403 (1954).
- 72 A.C.Chapman und N.L.Paddock, J.Chem.Soc.1962, 635.
- 73 E.Steger und R.Stahlberg, Z.Naturforsch.17b, 780 (1962).
- 74 N.L.Paddock, Quart.Review 18, 168 (1964).
- 75 R.A.Chittenden und L.C.Thomas, Spectrochim.Acta 22, 1449 (1966).
- 76 D.E.L.Corbridge, Topics in Phosphorus Chem.6, 235, Interscience Publishers, New York, 1969.
- 77 L.G.Lund, N.L.Paddock, J.E.Proctor und H.T.Searle, J.Chem.Soc.1960,2542.
- 78 A.C.Chapman, N.L.Paddock, D.H.Paine, H.T.Searle und D.R.Smith, J.Chem.Soc. 1960, 3608.
- 79 A.C.Chapman, D.H.Paine, H.T.Searle, D.R.Smith und R.F.M.White, J.Chem.Soc.1961, 1768.
- 80 R.Stahlberg und E.Steger, Spectrochim.Acta 23A, 2005 (1967).
- 81 J.Emsley und N.L.Paddock, J.Chem.Soc.A 1968, 2590.
- 82 E.Steger und R.Stahlberg, J.Inorg.Nucl.Chem.28, 688 (1966).

- 82 O.Glemser, E.Niecke und H.W.Roesky, Chem.Comm.1969, 282.
84 E.Niecke, O.Glemser und H.W.Roesky, 7.Naturforsch.24b, 1187 (1969).
85 H.W.Roesky und E.Niecke, Inorg.Nucl.Chem.Letters 4, 463 (1968).
86 R.Keat, M.C.Miller und R.A.Shaw, J.Chem.Soc.A 1967, 1404.
87 H.W.Roesky, W.Grosse-Böwing und E.Niecke, Chem.Ber.104, 653 (1971).
88 F.Ziegler, Z.anorg.allg.Chem.362, 257 (1968).
89 A.L.Allred und E.G.Rochow, J.Inorg.Nucl.Chem.5, 264, 269 (1958).
90 W.Wiegräbe, H.Bock und W.Lüttke, Chem.Ber.99, 3737 (1966).
91 W.Wiegräbe und H.Bock, Chem.Ber.101, 1414 (1968).
92 V.A.Shokol, G.A.Golik, V.T.Tsyba, Yn.Egorov und G.I.Derkach, J.Gen. Chem,USSR 40, 1668 (1970).
93 J.W.Cox und E.R.Corey, Chem.Comm.1969, 205.
94 L.R.Handy, J.K.Ruff und L.F.Dahl, J.Am.Chem.Soc.92, 7327 (1970).
95 E.Giglo, P.Pompa und A.Ripamonti, J.Polymer Sci.59, 293 (1960).
96 A.Schmidpeter und J.Ebeling, Chem.Ber.101, 3883 (1968).
97 M.R.Churchill, J.Cooke, J.Wormald, A.Davison und E.S.Swithes, J.Am.Chem.Soc.91, 6518 (1969).
98 M.R.Churchill und J.Wormald, Inorg.Chem.10, 1778 (1971).
99 A.Schmidpeter und J.Ebeling, Chem.Ber.101, 815 (1968).

3 Spektren vom Typ $X_n AA' X'_n$ x)

3.1 Einleitung

Zwei Kernpaare, die verschiedenen Spezies angehören oder eine große Verschiebungsdifferenz aufweisen, bilden ein $A_2 X_2$ -Spinsystem, wenn die Kerne jeweils chemisch und magnetisch äquivalent sind. Die entsprechenden Resonanzfrequenzen ν_A und ν_X und die Kopplungskonstante J_{AX} können aus den Spektren leicht ermittelt werden. Meist sind die Kerne eines jeden Paares nur symmetrieäquivalent (= chemisch äquivalent), nicht aber magnetisch äquivalent, was darauf beruht, daß sie mit den Kernen des anderen Paares unterschiedlich stark koppeln. Sie werden nach P.L.Corio mit A, A', X und X' gekennzeichnet (1). Die für Verbindungen mit einer Symmetrieebene resultierenden XAA'X-Spektren sind in der Regel so komplex aufgespalten, daß daraus nur ν_A , ν_X und N^{xx} leicht bestimmt werden können. Sie sind im Gegensatz zu den durch das Verhältnis $J/\nu_0 \delta$ bestimmten Spektren höherer Ordnung bei Variation der Magnetfeldstärken nicht zu verändern, da die auf unterschiedlichen Kopplungen beruhende magnetische Nicht-Äquivalenz damit nicht beeinflußt werden kann. Als Beispiel eines XAA'X'-Spnsystems diene das 1,1-Difluoräthylen, dessen ^{19}F - und ^1H -Spektren (A- bzw. X-Teil) bereits 1955 hochaufgelöst aufgenommen und berechnet wurden (2).



Die komplette Analyse eines jeden der beiden Spektren liefert alle Kopplungskonstanten, wobei aber aus dem Spektrum allein eine Zuordnung der Größen zu den einzelnen Kopplungskonstanten nicht möglich ist.

Inzwischen wurden Analyse und Berechnung der durch magnetische Nicht-Äquivalenz gekennzeichneten Spektren auf die kernreicheren $X_n AA' X'_n$ -Spinsysteme ausgedehnt (3-6), wie sie z.B. $^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ -Äthane (5) und die im Ab-

x) vergl. Abschnitt 2.2, sowie Fußnote S.79

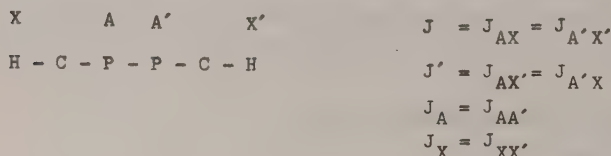
xx) vergl. Abschnitt 3.2

schnitt 2.7.1 angeführten symmetrischen Phosphazene darstellen. Für symmetrische PYP-Verbindungen resultieren immer $X_nAA'X'_n$ -Spektren, wenn die Phosphorsubstituenten Kerne sind oder enthalten, die mit den Phosphorkernen koppeln. Handelt es sich bei den Substituenten um organische Reste, kann die Zahl n der Protonen X rasch ansteigen, wobei dann die möglichen Kopplungskonstanten aus den 1H -Spektren bestimmt werden, da sich die entsprechenden ^{31}P -Spektren nicht mehr auflösen lassen. Das Zwischenglied Y kann völlig fehlen (3; 5; 7; 8; 9), oder ein beliebiges, substituiertes oder unsubstituiertes Element, aber auch eine zwei- oder mehrgliedrige Kette sein, z.B. $Y = CR_2$ (10), NR (4; 11; 12) N (Abschnitt 3.3), O (13-18), S (16), Metall (19-23). Die Phosphoratome können dabei kovalent drei- oder fünfwertig, aber auch koordinativ wie in den Metallkomplexen gebunden sein. Bei den gegebenen Zitaten handelt es sich um eine Auswahl von Arbeiten, in denen die komplexen Spektren - soweit lösbar - gelöst wurden. In den vorangegangenen Teilen A1 und A2 finden sich in den Tabellen einige weitere Zitate, in denen über $X_nAA'X'_n$ -Spektren berichtet wird und die hier nicht mehr aufgeführt wurden. Eine Angabe aller jemals beobachteten $X_nAA'X'_n$ -Spektren symmetrischer Diphosphorverbindungen ist beim heutigen Umfang der Literatur kaum noch möglich.

3.2 Beschreibung und Berechnung von $X_nAA'X'_n$ -Spektren

Aus der Analyse der 1H -Spektren von Me_2PPMe_2 und $Me_2P(S)P(S)Me_2$ entwickelten R.K.Harris et al. (3; 6; 8; 9) die Theorie und die Formeln zur Lösung von $X_nAA'X'_n$ -Spinsystemen. Ihre Ergebnisse werden im folgenden kurz wiedergegeben, wobei bei der Berechnung der Kopplungskonstanten wie weiter oben ausgeführt, nur die X-Spektren berücksichtigt zu werden brauchen.

Aufgrund der Struktur der genannten Verbindungen - das folgende Schema soll dies veranschaulichen - kann man erwarten, daß die Kopplung zwischen den Protonen X und X' sicher vernachlässigbar klein ist, weshalb in den



Rechnungen $J_X = 0$ eingesetzt wird. Demnach beeinflussen nur die Kopplungskonstanten J , J' und J_A das Spektrum. Dies gilt natürlich nur, solange J_X tatsächlich vernachlässigbar klein ist, man vergleiche dazu die ^{19}F -Spektren von $[\text{F}_3\text{PNMe}]_2$ (4). J und J' können aus den experimentellen ^1H -Spektren nicht selbst, sondern nur als die Parameter $N = |J + J'|$ und $L = |J - J'|$ ermittelt werden. Man könnte nun bei Variation der Parameter N , L und J_A theoretische Spektren in großer Zahl berechnen und dabei die Änderung der Spektren beobachten. Harris (3) zeigte jedoch, daß dies unnötig ist und daß das charakteristische Aussehen der Spektren allein durch das Verhältnis L/J_A bestimmt wird. Dies kann man im folgenden Diagramm, Abb.A3/1, das schematisch die X-Spektren eines $Y_3AA'X'_3$ -Systems bei $L/J_A = 10, 2, 0,5$ und $0,1$ wiedergibt, deutlich erkennen.

N ist der Abstand der beiden intensivsten Linien im Spektrum und kann immer bestimmt werden. Diese beiden Linien - im folgenden der Einfachheit halber als Dublett bezeichnet - enthalten bei $X_nAA'X'_n$ -Spinsystemen immer die Hälfte der Gesamtintensität $x^)$, da sie von X- und X'-Übergängen bei den Spinorientierungen $\alpha\alpha$ und $\beta\beta$ der Kerne A und A' herrühren und dies ist die Hälfte der möglichen Spinorientierungen $\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha$ und $\beta\beta$. Die Mitte des Dubletts ist die Resonanzfrequenz ν_X und zugleich die Spiegelebene des ganzen Signals. L ist nur bei großem Verhältnis L/J_A direkt aus dem Spektrum zu entnehmen, wobei dann allerdings die Kopplungskonstante J_A nicht bestimmbar ist, vergl. Abb.A3/1(a). Mit zunehmender Größe von J_A treten nun mehr Linien als vorher auf, wobei eine Gruppe von Linienpaaren, die sogenannten inneren Linien sich mehr zur Signalmitte und eine andere Gruppe, die sogenannten äußeren Linien sich mehr nach außen bewegen, vergl. Abb.A3/1(b,c), dort mit S_i bzw. S_o gekennzeichnet, wobei die Indizes i und o für "inner" und "outer" stehen. Innere und äußere Linienpaare sind den Übergängen bei Änderung der Gesamt-Spinquantenzahlen der Kerne X und X' zuzuordnen, und zwar bei den Spinorientierungen $\alpha\beta$ und $\beta\alpha$ der Kerne A und A' können, müssen aber nicht bezüglich der Dublettlinien in innen und außen liegenden Linienpaare getrennt sein, dies wird nur durch das jeweilige Verhältnis L/J_A bestimmt, vergl. Abb.A3/1(b,c). J_A ist bei mittlerem Verhältnis L/J_A direkt aus dem Spektrum als der Abstand des ersten

^{x)} In $[X_nA]_k$ -Spinsystemen beträgt ihr Anteil an der Gesamtintensität $1/2 \cdot k^{2-1}$, nimmt mit steigendem k also rasch ab (24).

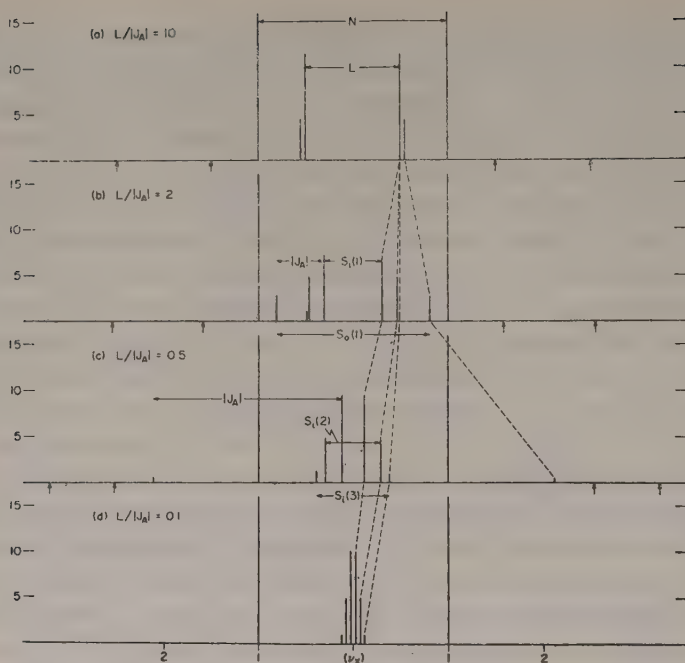


Abb.A3/1 (3). Änderung des X-Spektrums eines $X_3AA'X_3'$ -Spinsystems bei zunehmender Größe von J_A (a-d). Ferner wurde $N = \text{const.} = 2 L$ angenommen, woraus das gleiche Vorzeichen von J und J' folgt. Die Pfeile markieren die Lagen der Linien deren Intensität $< 0,06$ ist (vergl. die übrigen Ordinatenwerte).

inneren vom ersten äußeren Linienpaar zu entnehmen, $J_A = S_0(1) - S_1(1) / 2$, (vergl. Abschnitt 2.2). Die Lage der Linien des ersten äußeren Paares kann in experimentellen Spektren aber oft nicht angegeben werden, da die Linien wegen ihrer geringen Intensität nicht auffindbar sind. Eine vollständige Lösung des Spektrums ist aber auch dann noch möglich, da sich L und J_A aus den Abständen (in Hz) der Linien des ersten und zweiten inneren Paares wie folgt berechnen lassen. Diese Linien sind im experimentellen Spektrum meist leicht zuzuordnen, da sie nach den Dublettlinien die größte Intensität besitzen,

$$J_A = \frac{[3 s_i(1) + s_i(2)] [s_i(1) - s_i(2)]}{2 [3 s_i(1) - s_i(2)]}$$

$$L^2 = \frac{s_i(1) \cdot s_i(2) [s_i(1) + s_i(2)]}{3 s_i(1) - s_i(2)}$$

Aus den Absolutbeträgen L und N können die Kopplungskonstanten J und J' , sowie ihre relativen Vorzeichen ermittelt werden, wobei ein gleiches Vorzeichen von J und J' (d.h. $L > N$) auch sofort im Spektrum erkennbar ist, wenn nämlich nur ein einziges inneres Linienpaar außerhalb der Dublettlinien liegt. Das Vorzeichen von J_A kann bei der Rechnung nicht erhalten werden (da $s_i(2) > s_i(1)$ wird für J_A häufig ein negativer Wert berechnet) und hat keinen Einfluß auf das Aussehen des Spektrums. Bei weiterer Betrachtung der theoretischen Spektren in Abb. A3/1 fällt auf, daß die Intensität der Linien mit zunehmender Entfernung von der Signalmitte rasch abnimmt, was Anlaß gibt, etwas über die Zahl und die Intensität der berechneten Linien zu sagen. So sind im X -Spektrum eines $X_n AA' X'_n$ -Systems z.B. bei $n = 6$ zusätzlich zu den Dublettlinien noch $2n = 12$ Linienpaare zu erwarten, von denen je 6 die inneren und die äußeren Linienpaare bilden. In der Regel sind davon in experimentellen Spektren mit Sicherheit nur die beiden ersten Paare der inneren Linien (gelegentlich auch noch das dritte Paar) und das erste Paar der äußeren Linien zu sehen, letzteres unter normalen experimentellen Bedingungen aber auch nur bis zum Verhältnis $L/J_A \approx 0,5$. Bei kleineren Werten (vergl. Abb. A3/1(d)) müssen außergewöhnliche experimentelle Maßnahmen getroffen werden, um das erste äußere Paar zu finden (8; 9). Die Intensität aller übrigen Linienpaare ist so gering, daß diese Linien nicht mehr zu beobachten sind. Daraus leitete nun Harris (3) ab, daß sich alle Spektren des Typs $X_n AA' X'_n$ für $n > 2$ an sich bereits mit $n = 2$ berechnen lassen, da ja schon hier die zur Lösung benötigten Linien erhalten werden. Die Veränderungen des Spektrums bei $n + 1$ mit gleichen Parametern N , L und J_A betreffen nicht die Lage der intensivsten Linien, sondern nur deren Intensität. Sie wird mit dem Auftreten je eines zusätzlichen inneren und äußeren Linienpaares mit geringer Intensität um eben diesen Betrag vermindert.

Wird das Verhältnis $L/J_A \leq 0,1$ (8), so sind die Spektren ebenso wie bei $L/J \geq 10$ nicht mehr lösbar, vergl. Abb. A3/1(d,a). Bei großem Verhältnis

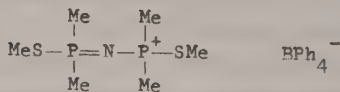
ähnelt das X-Spektrum eines $X_nAA'X'_n$ -Systems einem Doppel-Dublett (vergl. Abschnitt 3.3), während es bei kleinem Verhältnis einem 1:2:1-Triplett täuschend ähnlich sehen kann, wobei die mittlere Triplettlinie je nach der Größe des Verhältnisses L/J_A mehr oder minder stark verbreitert ist. Spektren dieses Aussehens werden deshalb "trügerisch einfach" (deceptively simple) genannt. Für den Triplett-Fall ist als Beispiel Me_2PPMe_2 zu nennen, dessen Parameter L und J_A sich aus der experimentellen Linienhalbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ berechnen lassen (3). Die Werte sind jedoch so ungenau, daß die Ermittlung von J_A durch Aufsuchen des ersten äußeren Linienpaares bei Einstrahlen der Beobachtungsfrequenz mit großer Amplitude entschieden vorzuziehen ist (8; 9).

3.3 Symmetrische PNP-Verbindungen als Beispiele für $X_nAA'X'_n$ -Spinsysteme.

3.3.1 Berechnung experimenteller Spektren

Aus präparativen Arbeiten des eigenen Arbeitskreises standen eine Reihe symmetrischer methylsubstituierter PNP-Verbindungen zur Verfügung (vergl. Tabellen im Abschnitt 2.3). Im Bemühen eine möglichst große Anzahl von Daten für die Diskussion der PNP-Kopplung in Phosphazenen (vergl. Teil A2) zu erlangen, berechnete ich die Kopplungskonstanten der symmetrischen Verbindungen in oben geschilderter Weise. Mit den ermittelten Werten wurden teilweise die theoretischen Spektren simuliert und diese mit den experimentellen verglichen, die Übereinstimmung bestätigte die Richtigkeit der Linienzuordnung und der eingegebenen Kopplungskonstanten, vergl. Beispiel 1

Beispiel 1 Von der folgenden Verbindung (vergl. Abschnitt 2.2)



stand zunächst nur ein früher aufgenommenes ^1H -Spektrum zur Verfügung, das erwartungsgemäß zwei komplex aufgespaltene Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 1:2 zeigt, Abb. A3/2(a). Die Gruppe bei tieferem Feld ist dem X-Teil eines $X_3AA'X'_3$ -, die bei höherem Feld dem eines $X_6AA'X'_6$ -Spinsystems zuzuordnen. Die Abstände der intensiven Dublettlinien in beiden Signalen betragen $N_{\text{SMe}} = 13,65 \text{ Hz}$ und $N_{\text{PMe}} = 12,10 \text{ Hz}$. Aber nicht

nur die Summen N , auch die jeweiligen Differenzen L müssen in beiden Gruppen verschieden groß sein, da bei ein und derselben Kopplungskonstanten $J_A = J_{PNP}$ das die Signalform bestimmende Verhältnis L/J_A ganz offensichtlich verschieden ist. Im Signal der SMe-Gruppen sind innerhalb der Dublettlinien zwei gegenüber diesen stark verbreiterte Linienpaare zu erkennen, im Signal der PMe-Gruppen dagegen nur ein Paar. Weitere Linien, die etwa den äußeren Linienpaaren hätten zugeordnet werden können, sind nicht zu entdecken, womit J_A nicht direkt aus dem Spektrum ermittelt werden kann. Zur Berechnung kommt nur das Signal der SMe-Gruppen in Frage, dessen breite Linien innerhalb des Dubletts dem ersten und zweiten inneren Paar zugeordnet wurden. Mit $S_i(1) = 4,5$ und $S_i(2) = 10,0$ Hz ließen sich J_A und L mittels der im Abschnitt 3,2 angegebenen Gleichungen zu 18,45 und 13,67 Hz berechnen. Da $L > N$ ist, besitzen die Kopplungskonstanten J und J' entgegengesetzte relative Vorzeichen, $J = J_{PSCH} = + 13,66$ Hz und $J' = J_{PNPSCH} = - 0,01$ Hz. Mit den Werten der Kopplungskonstanten J , J' und J_A und mit der aus dem experimentellen Spektrum bestimmten Linienhalbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2} = 0,5$ Hz wurde nun das theoretische Spektrum berechnet, Abb.A3/2(b). Die Übereinstimmung von experimentellen und simulierten Spektrum ist bezüglich der Frequenzlagen einzelner Linien sehr gut. (Jede Linie besteht an sich aus einer Viehzahl nicht mehr auflösbarer Einzellinien. Die Gesamtzahl der theoretischen Linien beträgt, in Abhängigkeit von der gewählten Minimalintensität, bis zu 1000 Linien.) Unsicher, eventuell gar falsch, erscheint die getroffene Zuordnung wegen der stark differierenden Peakhöhen einzelner Signale im experimentellen und im simulierten Spektrum. Während die Dublettlinien in der Peakhöhe übereinstimmen (ihre Signalhöhe im experimentellen Spektrum wird für die Zeichnung des berechneten Spektrums mit eingegeben), sind die inneren Linien im experimentellen Spektrum erheblich kleiner und breiter. Darin fehlen außerdem die außerhalb der Dublettlinien liegenden Linien des ersten äußeren Paares, die aufgrund des theoretischen Spektrums deutlich zu sehen sein sollten. Dies ist besonders unangenehm, da der Abstand der Linien des ersten inneren Paares zu denen des ersten äußeren Paares ja die direkte Bestimmung der Kopplungskonstanten J_{PNP} erlaubt. Deshalb wurde ein zweites ^1H -Spektrum aufgenommen, in dem nun alle Linien der ersten äußeren Paare der SMe- wie auch der PMe-Gruppen zu erkennen sind, sich somit die

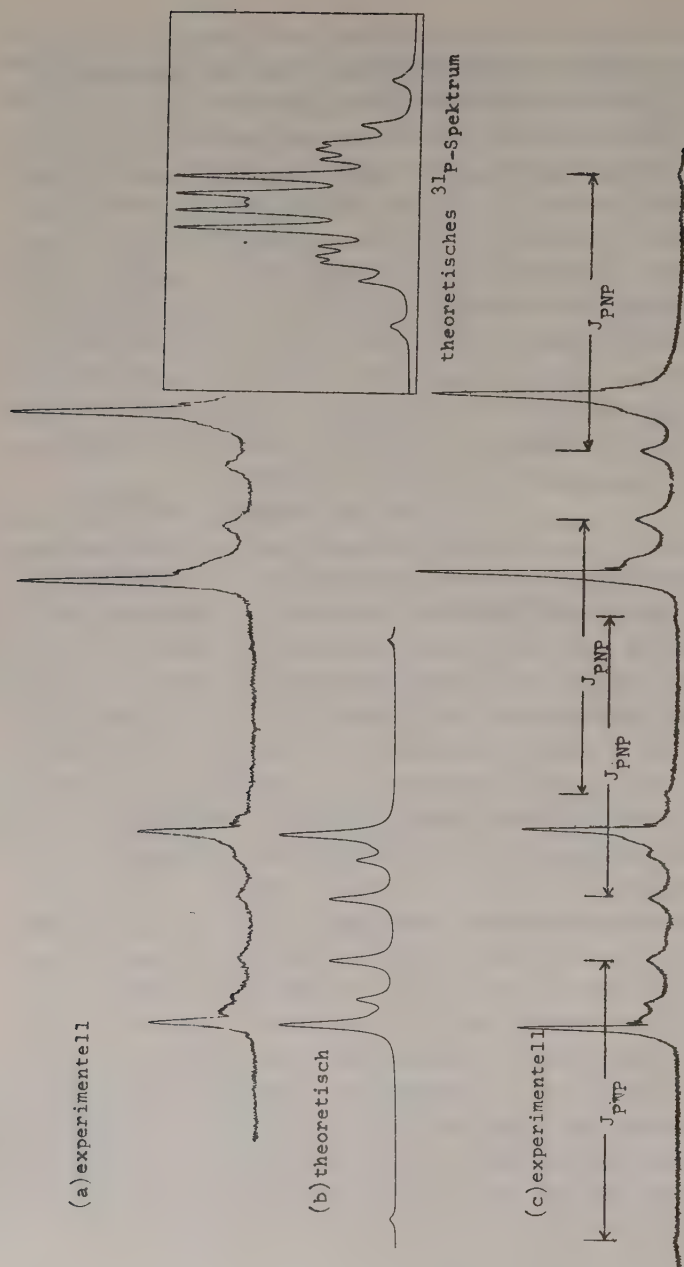


Abb. A3/2 Theoretische und experimentelle ^1H -Spektren von $[\text{Me}_2(\text{sMe})\text{PNP}(\text{sMe})\text{Me}_2]^+ \text{BPh}_4^-$. Das theoretische ^{31}P -Spektrum ist nur der A-Teil eines $\text{X}_3\text{AA}'\text{X}_3'$ -Systems, vergl. Text.

gesuchte Kopplungskonstante J_{PNP} zu $19,8 \pm 0,3$ Hz bestimmen läßt, Abb.A3/2(c). Im Signal der SMe-Gruppen stehen die relativen Intensitäten der Linien der inneren Paare (auch das dritte Paar ist angedeutet sichtbar) und die Linien des ersten äußeren Paares etwa in dem aus dem theoretischen Spektrum geforderten Verhältnis. Daraus geht nun klar hervor, daß die angenommene Zuordnung richtig sein muß. Auffallend ist, daß das zweite experimentelle Spektrum mit dem simulierten Spektrum nicht völlig übereinstimmt, es sieht gewissermaßen vergrößert aus. Die daraus berechneten Parameter besitzen folgende Werte (in Klammern die zuerst erhaltenen Werte):

$$N = |J_{\text{PSCH}} + J_{\text{PNPSCH}}| = 14,10 \quad (13,65) \text{ Hz}$$

$$L = |J_{\text{PSCH}} - J_{\text{PNPSCH}}| = 15,65 \quad (13,66) \text{ Hz}$$

$$J_{\text{PSCH}} = \pm 14,87 \quad (\pm 13,66) \text{ Hz}$$

$$J_{\text{PNPSCH}} = \mp 0,77 \quad (\mp 0,01) \text{ Hz}$$

$$J_{\text{PNP}} = 25,4 \quad (18,45) \text{ Hz}$$

$$J_{\text{PNP}} \text{ exp.} = 19,8 \pm 0,3 \text{ Hz}$$

Die beobachteten, teilweise erheblichen Veränderungen sind vermutlich nicht nur in den experimentellen und in den mit dem Ausmessen verbundenen Fehlerbreiten zu suchen, sondern lassen sich mit dem in dieser Verbindung bemerkten Anionen-Effekt wieder interpretieren. Der Austausch des BPh_4 -Anions gegen das Jodid-Ion vermindert die in beiden Fällen direkt beobachtbare Kopplungskonstante J_{PNP} um 3 Hz, vergl. Abschnitt 2.7.1. Bei gleichem Anion wäre eine konzentrationsabhängige Variation der Kopplungskonstanten denkbar.

Die Analyse des PMe-Signals und die Berechnung des $X_6AA'X'_6$ -Systems wären zunächst nicht möglich gewesen, da in beiden experimentellen Spektren nur der Abstand des ersten inneren Linienpaares exakt auszumessen ist, $S_1(1) = 4,4$ bzw. $4,9$ Hz. Damit entfällt natürlich die Berechnung von L und J_{PNP} . Nachdem aber J_{PNP} im zweiten Spektrum direkt beobachtet werden kann, können auch die fehlenden Kopplungskonstanten J_{PCH} und J_{PNPCH} der PMe-Gruppen berechnet werden (der erste Wert stammt jeweils aus dem ersten Spektrum).

$$J_{\text{PNP}} = 19,8 \text{ Hz}$$

$$N = |J_{\text{PCH}} + J_{\text{PNPCH}}| = 12,1 \text{ bzw. } 12,7 \text{ Hz}$$

$$L = |J_{\text{PCH}} - J_{\text{PNPCH}}| = 14,08 \text{ bzw. } 14,75 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{PCH}} = \pm 13,09 \text{ bzw. } 13,72 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{PNPCH}} = \pm 0,99 \text{ bzw. } 1,03 \text{ Hz}$$

Die Größen von J_{PCH} und J_{PNPCH} liegen erwartungsgemäß in Bereichen, wie man sie aus unsymmetrischen Phosphazenen kennt (25). Da $L > N$ und J_{PCH} absolut negativ ist (26; 27), folgt für J_{PNPCH} das absolut positive Vorzeichen. J_{PNPCH} ist deutlich größer als J_{PNPSC} , wie man auch aufgrund des längeren Bindungsweges erwarten würde. Dementgegen ist J_{PCH} kleiner als J_{PSC} , wobei man aber häufig größere Werte der PH-Kopplung über drei als über zwei Bindungen beobachtet (28). Angaben über das Vorzeichen von J_{PSC} und J_{PNPSC} sind bislang nicht veröffentlicht, so daß nur der aus den Rechnungen folgende Wechsel der relativen Vorzeichen konstatiert werden kann.

Das theoretische ^{31}P -Spektrum in Abb.A3/2(b) ist nur der A-Teil eines $\text{X}_3\text{AA}'\text{X}_3'$ -Systems, könnte also keinesfalls mit dem experimentellen Spektrum verglichen werden. Dies ist erheblich komplizierter, da es die Überlagerung der A-Teile eines $\text{X}_3\text{AA}'\text{X}_3'$ - und eines $\text{X}_6\text{AA}'\text{X}_6'$ -Spinsystems sein muß.

Da sich die anfangs probenhalber getroffene Zuordnung als richtig erwies, bleiben nun noch die beim Vergleich des experimentellen und des simulierten Spektrums stark differierenden Peakhöhen der Linien der inneren und äußeren Paare zu diskutieren, vergl. Abb.A3/2. In allen bislang publizierten und gelösten Spektren symmetrischer PYP-Verbindungen (Abschnitt 3.1) wurden statt scharfer Linien für diese Linienpaare nur breite Buckel beobachtet, wobei aber die Dublettlinien stets scharf sind. Bei Cyclotriphosphazenen verschmelzen diese Buckel häufig zu einem breiten Haufen, der den Raum zwischen den Dublettlinien erfüllt, und eine Übereinstimmung berechneter und experimenteller Spektren in keinem Fall erreicht werden konnte (29). Für das Auftreten der verbreiterten Signale gibt es eine Reihe möglicher Ursachen und Erklärungen (29), die ich im folgenden kurz kommentiert angeben werde.

- a) Die Auflösung des NMR-Gerätes, die sich aber an der Halbwertsbreite der Dublettlinien oder am internen Standard (TMS, Lösungsmittel) testen läßt.
- b) Für PYP-Verbindungen mit $Y = N$ wurde ein Einfluß des Quadrupolmomentes des Stickstoffkernes angenommen. Dies ist aber nicht stichhaltig, da auch in anderen Verbindungen mit $Y = C, O, \text{Metall}, \text{usw.}$ verbreiterte Linien beobachtet werden.
- c) In symmetrischen Cyclotriphosphazenen, an sich $[X_n A]_3$ -Spinsysteme, vergl. Abschnitt 2.3) könnten bei Variation der Substituenten eines Phosphors sehr komplexe Subspektren des resultierenden $X_n A_2 P$ -Systems auftreten, die einander überlappend zur Linienverbreiterung führen. Auch diese Erklärung ist kaum stichhaltig, da auch in einfachen Diphosphornitridverbindungen breite Buckel sichtbar sind.
- d) Die ungenügende Mittelung verschieden großer Kopplungskonstanten J bzw. J' bei gehinderter Rotation der P-Substituenten um die PYP-Achse, würde ausschließlich die verbreiterten Signale betreffen. Eine merkliche Temperaturabhängigkeit der Spektren wurde aber nicht gefunden.
- e) Die bisher gleich null gesetzte XX' -Kopplung besitzt eine merkliche Größe. In diesem Fall müßten allerdings auch die Dublettlinien verbreitert sein.
- f) Jeder Übergang kann eine eigene effektive transversale Relaxationszeit T_2 besitzen, die durch die Existenz lokaler Magnetfelder die experimentelle Linienbreite beeinflußt. Diese Felder können inter- oder intramolekularer Natur sein. Aufgrund eigener Versuche möchte ich der letzten Möglichkeit den Vorzug geben, da sowohl die restlose Entfernung des (paramagnetischen) Luftsauerstoffs, wie auch der Zusatz winziger Mengen Fe^{III} -Kationen die verbreiterten Linien nicht veränderte.

Beispiel 2 Im 1H -Spektrum des 6-Dimethylamino-tetramethoxy-diphosphatriazins (30) ist bei höherem Feld das Signal der Me_2N -Gruppe, aufgespalten zum Triplet wegen der Kopplung mit zwei äquivalenten Phosphorkernen, zu erkennen. Das Signal bei tieferem Feld ist der X-Teil des $X_6 AA' X'_6$ -Spinsystems, das von den vier MeO-Gruppen und den beiden Phosphorkernen gebildet wird. Schon auf den ersten Blick ist eine unverkennbare Ähnlichkeit

zum Fall d in Abb.A3/1 (Abschnitt 3.2) zu bemerken, so daß das Verhältnis L/J_A klein, mithin $J_A = J_{PNP}$ groß sein muß. Die sogenannten inneren Linien sind beinahe völlig zur Mitte hin zusammengedrückt, bleiben aber noch so gut getrennt, daß die Abstände der Linien des ersten und zweiten Paares zur Berechnung der Parameter L und J_{PNP} abgemessen werden können, Abb.A3/3.

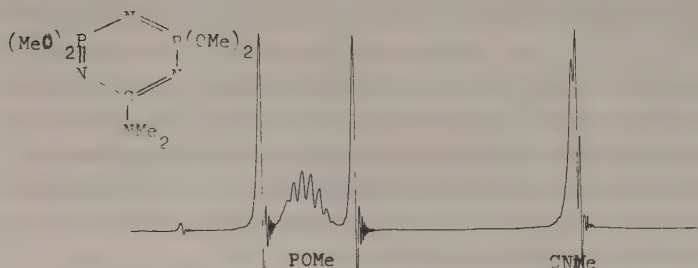


Abb.A3/3 ^1H -Spektrum des 6-Dimethylamino-tetramethoxy-diphosphatriazins

Für $S_i(1)$ wurde 1,17 Hz, für $S_i(2)$ 3,40 Hz und für N 12,5 Hz gemessen. Daraus lassen sich in gewohnter Weise alle übrigen Kopplungskonstanten berechnen, vergl. Wertetabelle. Es soll hier nun getestet werden, inwieweit sich die berechneten Konstanten in Abhängigkeit von den unvermeidbaren Meßfehlern ändern, dazu wird $S_i(1)$ um nur $\pm 0,01$ Hz geändert, N und $S_i(2)$ bleiben gleich.

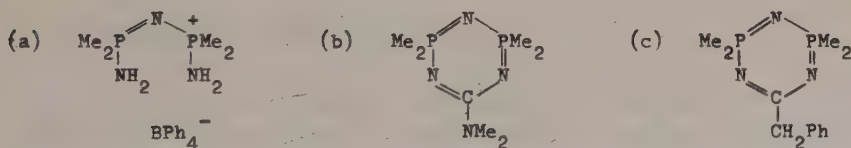
Abstände und Kopplungskonstanten [Hz]

beobachtet			berechnet				
$S_i(1)$	$S_i(2)$	N	L	J_{POCH}	J_{PNPOCH}	J_{PNP}	L/J_A
1,17	3,40	12,5	12,90	$\pm 12,70$	$\mp 0,20$	70,2	0,184
1,16	3,40	12,5	15,10	$\pm 13,80$	$\mp 1,30$	96,5	0,156
1,18	3,40	12,5	11,42	$\pm 11,96$	$\mp 0,54$	55,0	0,218

Wie schon vermutet ist J_{PNP} groß, ändert sich aber im Gegensatz zu J_{POCH} und J_{PNPOCH} bei der geringfügigen Änderung von $S_i(1)$ beträchtlich. Ange-

sichts eines möglichen Meßfehlers von 0,01 Hz muß der zuerst berechnete Wert $J_{\text{PNP}} = 70,2$ Hz in Zweifel gezogen werden. Eine Entscheidung über die wirkliche Größe der PNP-Kopplung ist weiterhin nicht zu treffen, da das erste Paar der äußeren Linien nicht zu sehen ist, und mit großer Sicherheit wegen des kleinen Verhältnisses L/J_{PNP} eine äußerst geringe Intensität besitzt. Weiter hilft hier der Vergleich der drei berechneten Kopplungskonstanten J_{PNP} mit der aus dem ^{31}P -Spektrum zu 65 Hz bestimmten Konstante im unsymmetrischen 6-Dimethylamino-2,2,4-trimethoxy-4-chlor-diphosphatriazins (Abschnitt 2.3, Tab.3). Da J_{PNP} mit der Substitution elektronegativer Reste allgemein ansteigt, und MeO auch elektronegativer als Cl ist, wird man für die Verbindung mit vier MeO-Gruppen einen Wert von ca. 70 Hz erwarten dürfen.

Beispiel 3 Die drei folgenden Verbindungen (31), wiederum $X_6AA'X'_6$ -Systeme, enthalten das gleiche tetramethylsubstituierte PNP-Gerüstfragment. In den ^1H -Spektren lassen sich für die PMe-Gruppen nur ein einfaches Dublett



bzw. doppeldublettähnliche Signale erkennen (Abb.A3/4), wie sie bei einem großen Wert von L/J_A auftreten (vergl. Abb.A3/1 (d)). Mit der Annahme $N \approx L \approx 15$ Hz würde man für J_{PNP} sehr kleine Werte erwarten.

Da im Spektrum des offenkettigen Phosphazens, es ist nur ein Dublett, N und L nicht getrennt sind, können zunächst nicht einmal J und J' ermittelt werden. Die Dublettlinien mit einem Abstand von 13,9 Hz weisen eine Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2} = 1,65$ Hz auf. Daraus läßt sich mit $d \approx \Delta\nu_{1/2}/\sqrt{3}$ (8) unter der Annahme, daß jede der Linien aus zwei überlappenden Signalen des Abstandes d besteht, die Differenz $|L - N|$ (oder $|N - L|$) zu $< 0,95$ Hz^{x)} und die "long range"-Kopplungskonstante J_{PNPCH} zu $< 0,48$ Hz abschätzen. J_{PNP} , sonst zu ermitteln aus den Aufspaltungen der Linien von L, ist sicher noch kleiner.

^{x)} Falls $d \geq 0,95$ Hz sollten beide Signale aufgespalten sein.

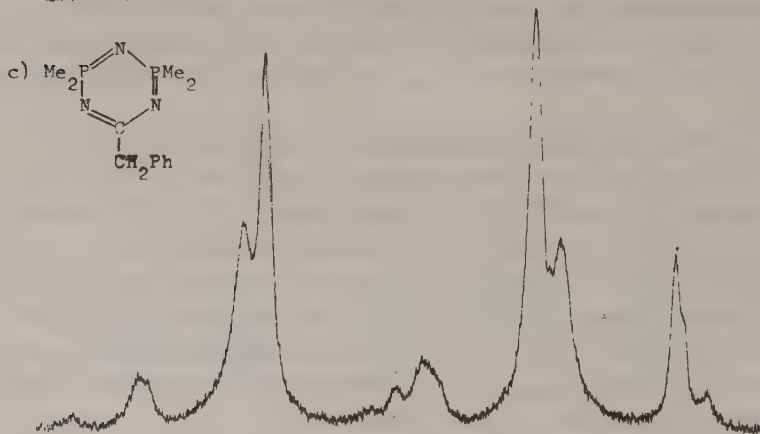
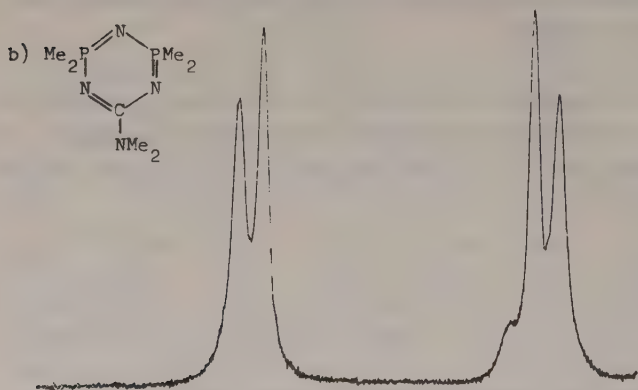
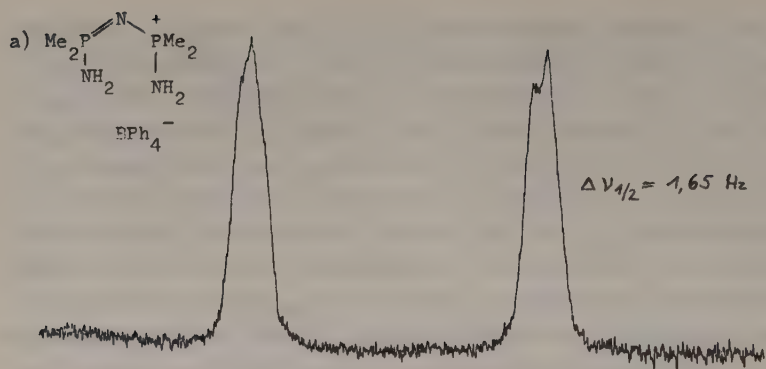


Abb. A3/4 Signale der PMe -Gruppen von a) Tetramethyl-imidodiphosphinsäurediamid, b) 6-Dimethylamino-tetramethyl-diphosphatriazin und c) 6-Benzyl-tetramethyl-diphosphatriazin

Verbindung b zeigt ein deutliches Doppel-Dublett dessen äußere Linien kleiner und breiter als die inneren sind, wobei die Zuordnung von $N = 12,8$ Hz und $L = 15,1$ Hz aus der durch J_{PNP} bedingten, nicht auflösbaren Verbreiterung ($\Delta\nu_{1/2} = 0,9$ Hz) hervorgeht, Abb.A3/4(b). Daraus kann für J_{PNP} wie zuvor beschrieben der Maximalwert von 0,5 Hz berechnet werden. $J_{PCH} = \pm 13,8$ Hz und $J_{PNPCH} = \pm 1,15$ Hz stimmen mit dem im Beispiel 1 berechneten Kopplungskonstanten in den Vorzeichen und etwa auch in der Grösse überein.

Im dritten Spektrum ist wegen der Signale von Verunreinigungen (Et_2O und nicht umgesetzte Ausgangsverbindung a) leider keine völlige Zuordnung möglich. Da im Vergleich zum Spektrum b die Intensität der äußeren Linien weiter abgenommen, darf geschlossen werden, daß J_{PNP} zugenommen hat, vergl. Abb.A3/1(a,b). N ist mit 12,8 Hz exakt gleich groß wie in Verbindung b, so daß man für J_{PCH} und J_{PNPCH} ähnliche Werte wie dort erwarten kann.

3.3.2 Berechnung von Vergleichsspektren

Einmal werden hier drei Reihen theoretischer Spektren abgebildet, (Abb.A3/5-7), die eine Hilfe bei der Lösung der im eigenen Arbeitskreis nun anfallenden, komplexen $X_nAA'X'_n$ -Spektren sein sollen, da bereits der rein optische Vergleich simulierter und experimenteller Spektren ein Abschätzen der gesuchten Parameter erlauben oder zur gezielten Suche fehlender Linien veranlassen kann (vergl. Abschnitt 3.3.1). Andererseits wird eine Zusammenfassung für symmetrische Diphosphornitridverbindungen gegeben, da zur Berechnung der theoretischen Spektren Parametersätze wie etwa in den drei voranstehenden Beispielen benutzt wurden und die wegen der Struktur dieser Verbindungen den allgemeinen $X_nAA'X'_n$ -Typ (Abschnitt 3.2) einschränkende Bedingungen aufweisen. Das folgende Schema soll dies verdeutlichen.



Sicher darf auch hier die HH-Kopplung über sechs bzw. acht Bindungen vernachlässigt werden. Abweichend vom allgemeinen Fall lassen sich J und J' immer unterscheiden, da die "long range"-Kopplung der Phosphorkerne mit den vier bzw. fünf Bindungen entfernten Protonen stets erheblich kleiner

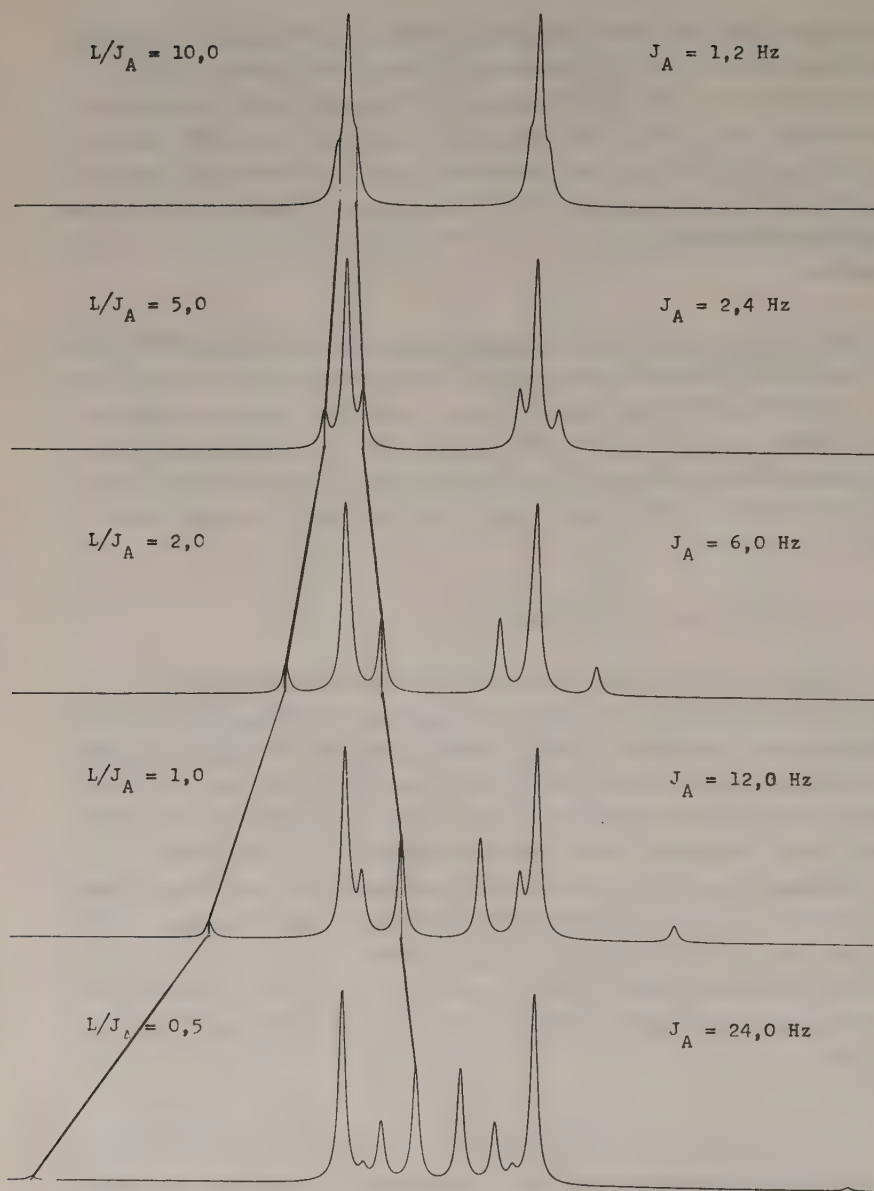


Abb.A3/5 Änderung des X-Spektrums eines $X_3AA'X_3'$ -Spinsystems bei zunehmender Größe von J_A . $J = \pm 12,0$ Hz, $J' = \mp 0,01$ Hz.

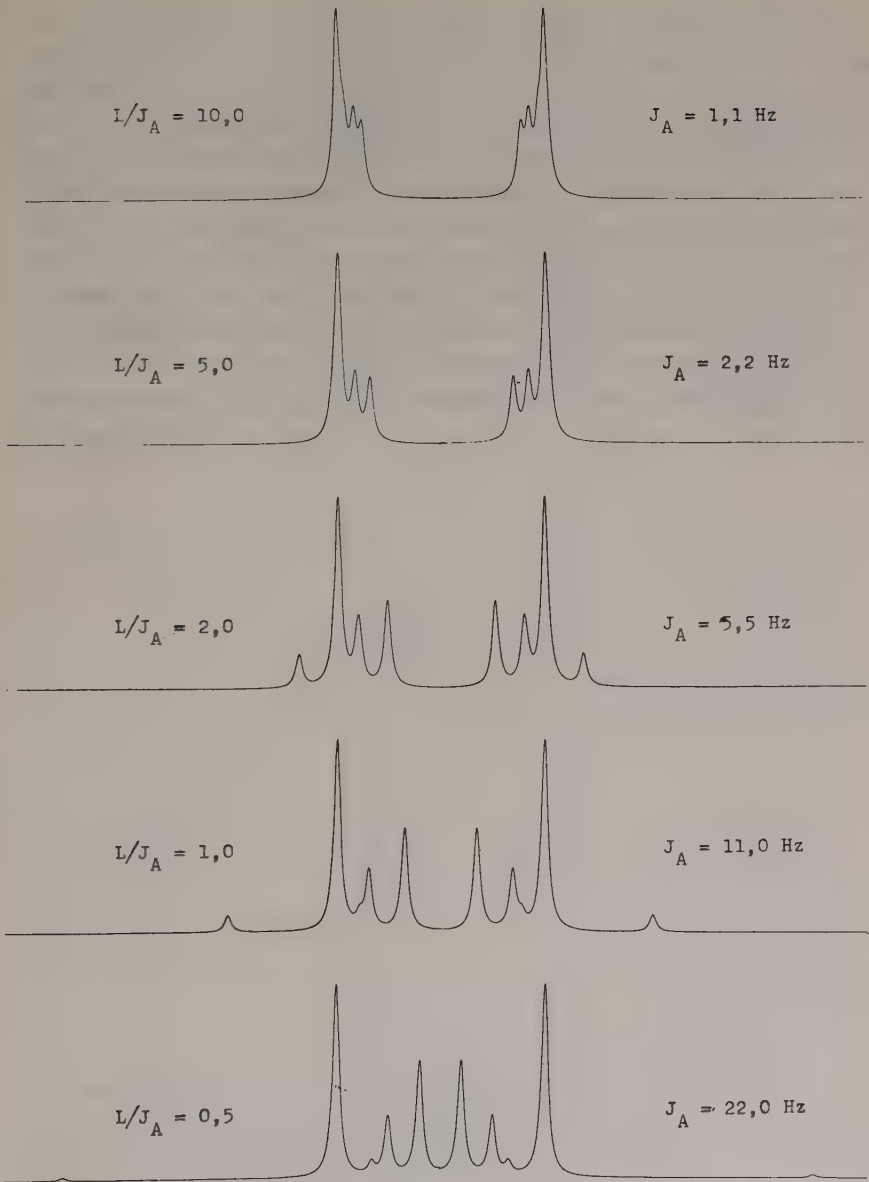


Abb.A3/6 Änderung des X-Spektrums eines $X_3AA'X_3'$ -Spinsystems bei zunehmender Größe von J_A . $J = \pm 12,0 \text{ Hz}$, $J' = \pm 1,0 \text{ Hz}$.

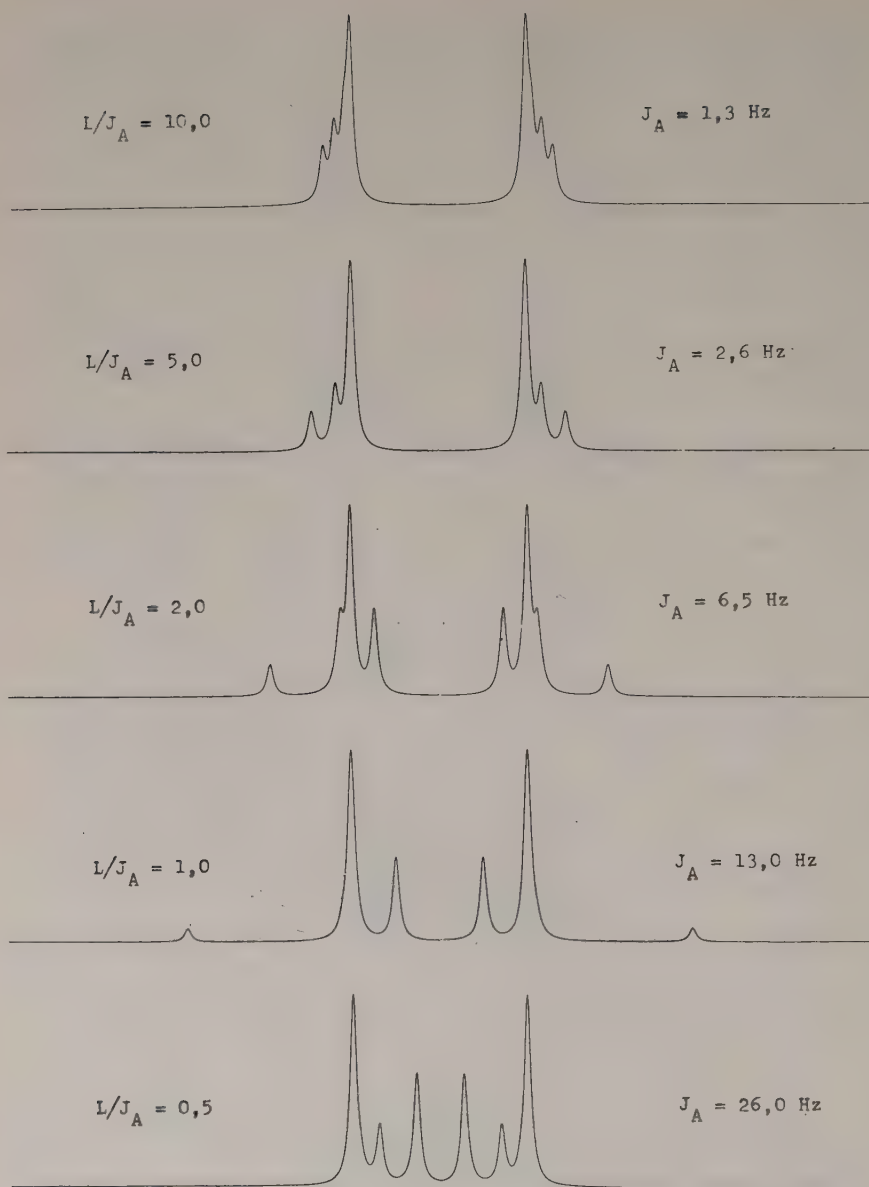


Abb.A3/7 Änderung des X-Spektrums eines $X_3AA'X_3'$ -Spinsystems bei zunehmender Größe von J_A . $J = \pm 12,0 \text{ Hz}$, $J' = \mp 1,0 \text{ Hz}$.

ist als die über zwei bzw. drei Bindungen. Die Absolutbeträge von J' betragen meist nur 0 - 2 Hz, so daß sich $N = |J + J'|$ und $L = |J - J'|$ kaum unterscheiden. Die Vereinfachung $N \approx L$ hat zur Folge, daß häufig bei grossem bis mittlerem Verhältnis L/J_A Linien der inneren oder äußeren Paare unter die Dublettlinien zu liegen kommen und diese dann mehr als die im $X_n AA'X'_n$ -Fall übliche Hälfte der gesamten Signalintensität besitzen, weshalb leicht Täuschungen entstehen. Vorhersagen über die relativen Vorzeichen von J und J' aus experimentellen Spektren (Abschnitt 3.2) sind deshalb nur in wenigen Fällen möglich, man vergleiche dazu die jeweils ersten Spektren der Abb. A3/5-7. Je kleiner das Verhältnis L/J_A wird, desto ununterscheidbarer werden die Spektren, ein Abschätzen der Kopplungskonstanten J_{PNP} sollte bei Benutzen des Verhältnisses ($N \approx$) L/J_A immer möglich sein.

3.4 Literaturzusammenstellung

- 1 P.L.Corio, Chem.Review 60, 363 (1960).
- 2 H.M.McConnell, A.D.McLean und C.A.Reilly, J.Chem.Phys.23, 1152 (1955).
- 3 R.K.Harris, Canad.J.Chem.42, 2275 (1964).
- 4 R.K.Harris und C.M.Woodman, Mol.Phys.10, 437 (1966).
- 5 R.M.Lynden-Bell, Mol.Phys.6, 601 (1963).
- 6 P.Diehl, R.K.Harris und R.G.Jones, Progr.N.M.R.Spectroscopy 3, 1 (1967).
- 7 R.K.Harris und R.G.Hayter, Canad.J.Chem.42, 2282 (1964).
- 8 E.G.Finer und R.K.Harris, Mol.Phys.12, 457 (1967).
- 9 E.G.Finer und R.K.Harris, Mol.Phys.13, 65 (1967).
- 10 A.J.Carty und R.K.Harris, Chem.Comm.1967, 234.
- 11 J.F.Nixon, J.Chem.Soc.A 1968, 2689.
- 12 J.F.Nixon, Adv.Inorg.Chem.and Radiochem.13, 363, Academic Press, 1970.
- 13 W.McFarlane, J.Chem.Soc.A 1968, 1715.
- 14 D.J.Mawthorpe und A.C.Chapman, Spectrochim.Acta 23A, 0, 451 (1967).
- 15 R.K.Harris, A.R.Katritzky, S.Musierowicz und R.Ternai, J.Chem.Soc.A 1967, 37.
- 16 W.E.Hill, D.W.A.Sharp und C.B.Colburn, J.Chem.Phys.50, 612 (1969).
- 17 R.W.Rudolph, R.C.Taylor und R.W.Parry, J.Am.Chem.Soc.88, 3729 (1966).
- 18 A.Schmidpeter und J.Högel, unveröffentlicht.
- 19 J.F.Nixon und A.Pidcock, Annual.Rev.N.M.R.Spectroscopy 2, 346 (1969).
- 20 R.D.Bertrand, F.B.Ogilvie und J.G.Verkaide, J.Am.Chem.Soc.92, 1908 (1970).
- 21 F.B.Ogilvie, J.M.Jenkins und J.G.Verkaide, J.Am.Chem.Soc.92, 1916 (1970).
- 22 J.P.Fackler jr., J.A.Fetchin, J.Mayhew, W.C.Seidel, T.J.Swift und M.Weeks, J.Am.Chem.Soc.91, 1941 (1969).
- 23 P.Meakin, E.L.Muetterties, F.N.Tebbe und J.P.Jesson, J.Am.Chem.Soc.93, 4701 (1971).
- 24 R.K.Harris, Inorg.Chem.5, 701 (1966).
- 25 A.Schmidpeter, H.Brecht und J.Ebeling, Chem.Ber.101, 3902 (1968).
- 26 W.McFarlane, Chem.Comm.1967, 58.
- 27 J.Grobe und U.Möller, Z.Naturforsch.26b, 639 (1971).
- 28 G.Mavel, Progr.N.M.R.Spectroscopy 1, 251 (1966).
- 29 E.G.Finer und R.K.Harris, J.Mol.Spectr.33, 72 (1970).
- 30 A.Schmidpeter und N.Schindler, Chem.Ber.102, 856 (1969).
- 31 A.Schmidpeter und J.Ebeling, Chem.Ber.101, 3883 (1968).

B Chemische Verschiebungen

1 Einleitung

Die chemische Kernresonanzverschiebung eines tetrakoordinierten Phosphors ist von der Natur seiner Substituenten zu komplex abhängig, als daß es in der Regel empirisch möglich wäre, sie nach bestimmten Einflußnahmen aufzuschlüsseln. In geeignet gewählten und ausreichend großen Vergleichsreihen kann aber doch ein einzelner Effekt hinlänglich stark gegenüber anderen hervortreten, so daß er eindeutig erkennbar wird. Beispiele für solche Möglichkeiten wurden in einer Dissertation aus dem eigenen Arbeitskreis (1), sowie in verschiedenen Arbeiten einer Publikationsreihe über Phosphazene (2;3) gegeben.

2 Die chemische Verschiebung $\delta^{31}\text{P}$ in PN_4 -Verbindungen

Ein weiteres Beispiel für die angedeutete Möglichkeit stellt die vorliegende Untersuchung der chemischen Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ der mit vier Stickstoffatomen umgebenen Phosphorkerne in PN_4 -Verbindungen dar. Dazu wurden alle verfügbaren Verschiebungen derartig substituierter Phosphorverbindungen zusammengetragen. Zum großen Teil entstammen sie arbeitskreiseigenen präparativen Arbeiten der jüngsten Zeit und leisteten dort wertvolle Hilfe bei der Identifizierung der Verbindungen.

2.1. Zusammenstellung von $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ -Werten

Tabelle 1 Triamino-phosphazene

$\begin{array}{c} \text{X}^1 \\ \\ \text{X}^2 - \text{P} = \text{X}^3 \\ \\ \text{X}^1 \end{array}$	X^1	X^2	X^3	$\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$	Literatur
	NEt_2	NH_2	NH	-37,3	4
	NBut_2	NH_2	NH	-37,8	4
	NBut_2	NH_2	$\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})_2\text{S}_2\text{H}$	-22,8	4
	NEt_2	NEt_2	NPh	-14,2	5
	NMeCH_2^a	NMe_2	NPh	- 7,6	6
	NMeCH_2^a	NH_2	$\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$	-23,5	7
	NMeCH_2^a	NEt_2	$\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$	-24,5	7
	NPCl_3	NPCl_3	NPOCl_2	+39,1	4

Fortsetzung der Tabelle 1

$\begin{array}{c} X^1 \\ \\ X^2 - P - X^3 \\ \\ X^1 \end{array}$	Salze		Anionen					Literatur
	X ¹	X ²	X ³	Cl	J	OAc ^b	BPh ₄	
	NH ₂	NH ₂	NH ₂	-28,4	-31,6	-27,8		8; 9
	NMe ₂	NH ₂	NH ₂	-39,5			-36,9	9
	NEt ₂	NH ₂	NH ₂	-37,8			-35,6	9
	NBut ₂	NH ₂	NH ₂	-38,2			-33,3	9
	NMe ₂	NMe ₂	NH ₂	-42,6				10
	NEt ₂	NEt ₂	NH ₂	-63				11
	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	-43,3				12
	NH ₂	NMe ₂	NHPh	-28,7				13
	NH ₂	NEt ₂	NHPh	-26,0				13
	NH ₂	NBut ₂	NHPh	-26,6				13
	NH ₂	NMeBz	NHPh	-27,8				13
				Cl	JCl ₂	HgJ ₃	B(NCS) ₄	
	NPCl ₃	NPCl ₃	NPCl ₃	+38,8	+38,5	+39,3		8
	NCS	NCS	NCS				+65	14

a Dimethyläthylendiarnin-Hälfte

b Acetat

Tabelle 2 Pentamino-disphosphazene

$\begin{array}{c} X^1 \quad X^1 \\ \quad \\ H_2N - P = N - P - X^3 \\ \quad \\ X^2 \quad X^2 \end{array}$	X ¹	X ²	X ³	$\delta^{31}P(N_4)$	Literatur
	NEt ₂	NH ₂	NH	-17,3	4
	NMe ₂	NMe ₂	NH	-31,3	4
	NMe ₂	NMe ₂	NP(C ₆ H ₄ OMe) ₂ H	-17,9 -7,9 ^a	15

Fortsetzung der Tabelle 2

$$\begin{array}{c}
 \text{X}^1 \quad \text{X}^1 \\
 | \quad | \\
 \text{H}_2\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{NH}_2 \\
 | \quad | \\
 \text{X}^2 \quad \text{X}^2
 \end{array}$$

Salze ^b

X ¹	X ²	Cl	J	SCN	BPh ₄	Literatur
----------------	----------------	----	---	-----	------------------	-----------

NH ₂	NH ₂	-15,6	-18,2		-13,0	16; 4
NHMe	NH	-16,5 ^c				16
NHEt	NH ₂	-14,4				17; 13
NHPr	NH ₂	-15,0				17; 13
NHBut	NH ₂	-14,8				17; 13
NHPh	NH ₂	- 5,9				13
NMe ₂	NH ₂	-19,4			-19,0	9
NEt ₂	NH ₂	-16,9			-13,4	9
NBut ₂	NH ₂	-18,2			-13,7	9
NMe ₂	NMe ₂	-19,7		-19,0	-17,0	9
NEt ₂	NEt ₂	-18,1				9
NBut ₂	NBut ₂	-18,9				9
N(CH ₂) ₄ ^o	N(CH ₂) ₄ ^o	-14,1			-12,6	9

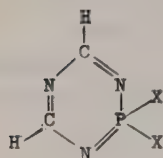
a zentraler Phosphor

b $[\text{N}(\text{P}(\text{NCS})_3)_2]\text{B}(\text{NCS})_4 = +66 \text{ ppm}$

c Isomeres mit beiden NHMe-Resten am gleichen P

d Morpholyl

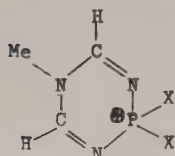
Tabelle 3 Geminale Diamino-phospha-s-triazine



X	$\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$	Literatur
NEt ₂	-27,9	18
NBut ₂	-26,7	18

Salz

Jodid

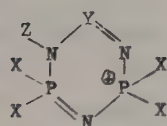


NEt ₂	-17,1	18
------------------	-------	----

Tabelle 4 Geminale Diamino-diphospha-s-triazine

Y	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	$\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$	Lit.
CH	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	-27,7	18
CMe	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	-24,2	19
CMe	N(CH ₂) ₂	N(CH ₂) ₂	N(CH ₂) ₂	N(CH ₂) ₂	-41,1	19
CMe	NHt-But	NHt-But	NHt-But	NHt-But	-13,1	19
CMe	NHt-But	NHt-But	NHt-But	Cl	-12,4	19
CMe	NHt-But	NHt-But	Cl	Cl	-10,3	19
CMe	NHt-But	NHt-But	OMe	OMe	-19,4	19
CPh	NH ₂	NH ₂	NH ₂	NH ₂	-18,7	19
CPh	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	-32,3	19
CPh	N(CH ₂) ₂	N(CH ₂) ₂	N(CH ₂) ₂	N(CH ₂) ₂	-43,5	19
CPh	N(CH ₂) ₄	N(CH ₂) ₄	N(CH ₂) ₄	N(CH ₂) ₄	-24,8	19
CPh	N(CH ₂) ₅	N(CH ₂) ₅	N(CH ₂) ₅	N(CH ₂) ₅	-25,2	19
CPh	N(CH ₂) ₅	NMe ₂	N(CH ₂) ₅	NMe ₂	-30,1	19
CPh	N(CH ₂) ₄ ⁰	N(CH ₂) ₄ ⁰	N(CH ₂) ₄ ⁰	N(CH ₂) ₄ ⁰	-25,8	19
CPh	NHt-But	NHt-But	NHt-But	NHt-But	-17,0	19
CPh	NHt-But	NHt-But	NMe ₂	NMe ₂	-18,8 -32,2 ^a	19
CPh	NHt-But	NHt-But	Cl	Cl	-14,5	19
CPh	N ₂ C ₃ H ₃ ^b	N ₂ C ₃ H ₃	N ₂ C ₃ H ₃	N ₂ C ₃ H ₃	-7,8	19
CNMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	-32,9	19
SO ₂ ^c	NH ₂	NH ₂	NH ₂	NH ₂	-15,1	20

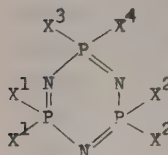
Salze



Y	X	Anionen				Lit.
		Z	Cl	Br ₃	JCl ₂	
CMe	NMe ₂	Me				-20,1 21
CPh	NMe ₂	H	-16,0	-20,8	-21,4	-16,2 ^d 21
CPh	NMe ₂	Me				-21,2 21
CPh	NMe ₂	Et				-20,2 21
CPh	N(CH ₂) ₄	Me				-13,4 21
CPh	N(CH ₂) ₅	Me				-15,8 21
CNMe ₂	NMe ₂	H	-18,1			21

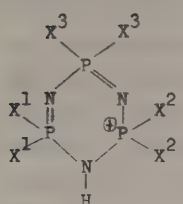
- a dimethylaminosubstituierter Phosphor
 b Imidazolyl
 c Ammoniumsalz
 d Undecachlorodiantimonat

Tabelle 5 Geminale Diamino-cyclotriphosphazene

	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	$\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$	Lit.
	NH ₂	NH ₂	NH ₂	NH ₂	-15,3;-18,8	22;23
a	a	a	NH ₂	NH ₂	-23,0	24;25
	NH ₂	Cl	Cl	Cl	-9,0;-8,6	26;24
	NH ₂	Ph	Ph	Ph	-11,7	27
	NHMe	NHMe	NHMe	NHMe	-24	25
	NHMe	Cl	Cl	Cl	-12,3	23
	NHMe	Ph	Ph	Ph	-18	24
	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	-25	25
	NMe ₂	NMe ₂	Me	NEt ₂	-23,6	4
	NMe ₂	NMe ₂	Me	NMeBz	-24,3	4
	NMe ₂	NMe ₂	Me	H	-23,9	4
	NMe ₂	NMe ₂	Ph	H	-23,6	4
	N(CH ₂) ₂	N(CH ₂) ₂	Cl	Cl	-35	28
	N(CH ₂) ₂	Cl	Cl	Cl	-34	28
	NHPh	NHPh	NHPh	NHPh ^b	-23	29
	NHPh ^b	Cl	Cl	Cl	-20	29
	NHCSNH ₂	NHCSNH ₂	NHCSNH ₂	NHCSNH ₂	+10,8	30
	NHCSNHPh	NHCSNHPh	NHCSNHPh	NHCSNHPh	+2,2	30
	NCS	NCS	NCS	NCS	+26,8;+30,4	30;31
	Cl	Cl	NHPOCl ₂	NHPOCl ₂	+13,1	23;24
	Cl	Cl	NH ₂	NPPh ₃	+1,2; +3	23;32
	Cl	Cl	NPPh ₃	NPPh ₃	+11,6	32
	Cl	Cl	NPCl ₃	NPPh ₃	+20,3	23;24
	Cl	Cl	NPCl ₃	NPCl ₃	+20,4;+20,6	26;23;24
	Ph	Ph	NHPOMe ₂	NHPOMe ₂	+4,4	27
	Ph	Ph	NPMe ₂ Cl	NPMe ₂ Cl	+14,3 ^c	27
	Ph	Ph	NPMe ₂ NMe ₂	NPMe ₂ NMe ₂	+12,3	27
	Ph	Ph	NPPh ₂ Cl	NPPh ₂ Cl	+10,3	27
	Ph	Ph	NPCl ₃	NPCl ₃	+23,1	27

Fortsetzung der Tabelle 5

Salze

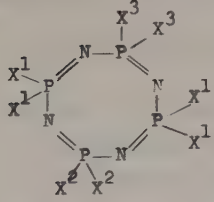
	X ¹	X ²	X ³	Jodid	Literatur
	NMe ₂	NMe ₂	Me	-20,6	4

a NHMe, Cl

b o-Phenylendiamin-Hälfte

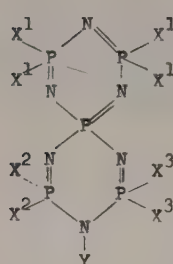
c die Verbindung enthält nach der Analyse noch HCl

Tabelle 6 Geminale Diamino-cyclotetraphosphazene

	X ¹	X ²	X ³	$\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$	Literatur
	NH ₂	NH ₂	NH ₂	-10,0	22
	NHCSNH ₂	NHCSNH ₂	NHCSNH ₂	+21,2	30
	NHCSNHPh	NHCSNHPh	NHCSNHPh	+23,2	30
	NCS	NCS	NCS	+49,1; +43,1	30; 22
	Cl	NH ₂	NH ₂	0; +13,1 ^a	33
	Cl	NPCl ₃	NPCl ₃	+34,1	34
	Cl	Cl	NH ₂	+5	33
	Cl	Cl	NPCl ₃	+35,1	33
	Cl	Cl	NVCl ₃	+ 3,2	34

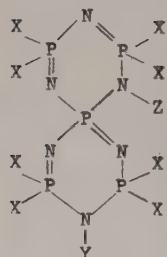
a Zuordnung der Signale nicht angegeben

Tabelle 7 Spiro-bicyclophosphazene

	X ¹	X ²	X ³	Y	$\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$	Literatur
	Ph	Me	Me	H ^a	+5,8	27
	Ph	Ph	Ph	H ^a	+7,5	27
	Ph	Ph	Me	H ^a	+7,1	27
	Cl	Cl	Cl	Me	+15,8	35

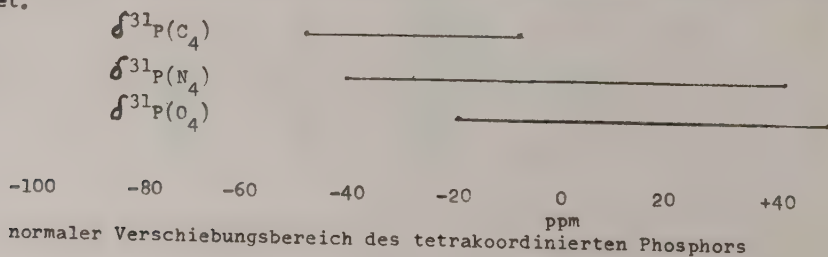
^a Tautomerengemisch mit dem Proton auch an den übrigen Ringstickstoffen

Salze

	X	Y	Z	Cl	J	SbCl ₆	Literatur
	Ph	H	H ^a	+12,7		+14,3	27
	Ph	H	Me ^a		+9,5		27
	Ph	Me	H ^a		+9,5		27

2.2 Überblick über den $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ -Bereich

Die Verschiebungen des tetrakoordinierten Phosphors liegen in einem Bereich von -110 bis +50 ppm, der in Extremfällen, wie in den Bromverbindungen zu höherem Felde und in den Phosphinkomplexen sowohl zu tieferem als auch zu höherem Felde überschritten werden kann (22). Das folgende Diagramm zeigt, daß die $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ -Werte mehr als die (obere) Hälfte des Bereiches überdecken. Zum Vergleich sind die Verschiebungsbereiche zweier anderer gleich symmetrisch substituierter Phosphorverbindungen eingezeichnet.



Deutlich ist zu erkennen, daß eine in erster Sphäre gleiche und symmetrische Umgebung des Phosphors keineswegs zu einer charakteristischen Verschiebung führt, wie das kürzlich a priori angenommen wurde (36); für $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ war dabei ein Wert von ca. -10 ppm angegeben. Mit Stickstoff als Ligandatome streuen die Werte noch dazu besonders stark, was offenbar die Vielfalt und die Wandlungsfähigkeit der Stickstoffliganden zum Ausdruck bringt. Dadurch erweist sich gerade dieser Fall für eine vergleichende und dessenthalb auf signifikante Verschiebungsänderungen angewiesene Untersuchung als besonders gut geeignet.

Die unterschiedlichen $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ -Werte müssen auf die Variabilität der an den Stickstoff gebundenen Reste zurückgehen und es stellt sich die Frage nach einem erkennbaren Zusammenhang zwischen der Natur eines bestimmten Restes, seinem Einfluß auf die Bindungsverhältnisse am Stickstoff und der Phosphorverschiebung. PN_4 -Verbindungen geben dabei Gelegenheit, eine Abwandlung der Reste über vier gleiche Schritte zu verfolgen.

2.3 Die Amino/Phosphazeno-Substitution

Die Tabellen (Abschnitt 2.1) sind nach Kettenlänge, Ringgröße und Zahl der Phosphoratome im Ring geordnet. Man erkennt an den vergleichbaren $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ -Werten innerhalb der Tabellen, daß die strukturellen Einteilungskriterien auch für die chemischen Verschiebungen relevant sind. Insgesamt gesehen tritt der mit dem Austausch von Amino- und Alkylamino- gegen Phosphazen-Substituenten verbundene Verschiebungsanstieg besonders deutlich hervor. Abb. B 1 gibt ihn für die offenkettigen und die Sechsring-Verbindungen graphisch wieder. Er ist - entscheidend für den praktischen Wert der Regel - gerade groß genug, daß sich die einzelnen Bereiche nicht mehr nennenswert überlappen. Für jeden Substitutionsschritt und in beiden Verbindungsreihen ist der Anstieg mit rund 18 ppm etwa gleich groß, so daß sich die Verschiebungen um zwei parallele Geraden anordnen. Ebenso wie bei den Chlorphosphazenen liegt auch hier der $\delta^{31}\text{P}$ -Wert der Sechsringverbindung bei tieferem Feld als der der offenkettigen. Während der Unterschied hier nur rund 18 ppm beträgt, ist er dort mit etwa 35 ppm allerdings erheblich größer. Der frühere Hinweis (37), wonach ein Phosphazenstickstoff regelmäßig einen höheren Abschirmungsbeitrag leistet als ein Aminstickstoff, findet damit hier eine eindrucksvolle Bestätigung.

Die kürzlich gemachte Annahme, daß der Abschirmungsbeitrag eines Stickstoffliganden im wesentlichen nur von der Elektronegativität der an den Stickstoff gebundenen Reste abhinge und deshalb für eine Amino- und eine Phosphazengruppe gleich sein sollte (36), ist sicher falsch.

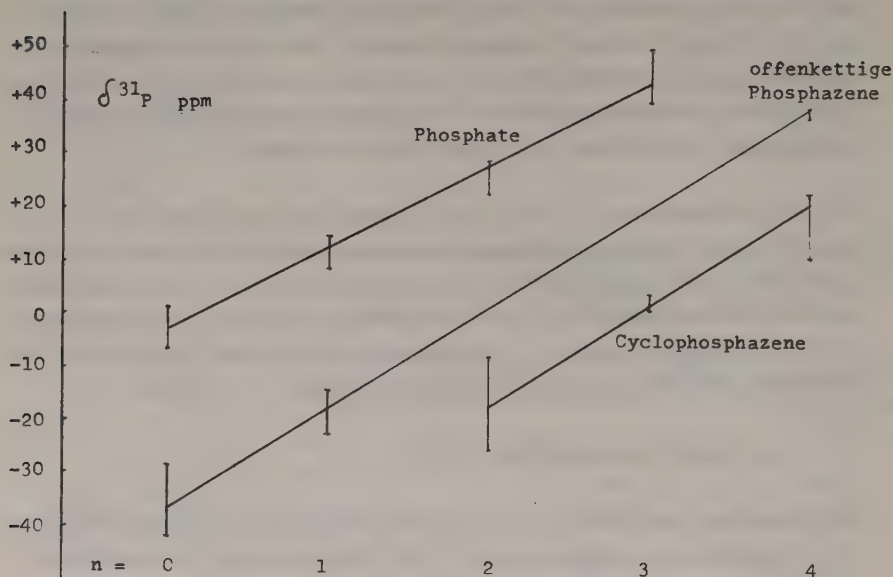
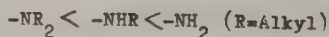


Abb. B1 ^{31}P -Bereiche aufgetragen gegen n, die Zahl der an $\text{P}(\text{NR}_2)_4$ oder $\text{P}(\text{NR}_2)_3\text{NR}$ gegen $-\text{N}=\text{P}$ -bzw. $=\text{N}-\text{P}=$ ausgetauschten Gruppen $-\text{NR}_2$ und $=\text{NR}$ bzw. der an $\text{PO}(\text{OR})_3$ gegen $-\text{O}-\text{P}=$ ausgetauschten $-\text{OR}$ -Gruppen; $\text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}$.

2.4 $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ und N-Hybridisierung

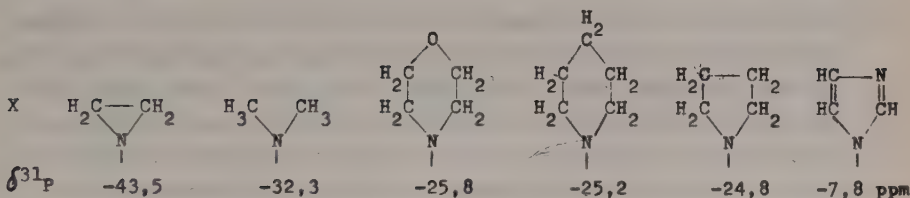
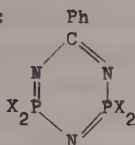
Sucht man innerhalb der einzelnen Tabellen von PN_4 -Verbindungen (gleiches n, Abb. B1) nach einem Einfluß verschiedener Aminoreste auf die Phosphorverschiebung, so läßt die Sichtung der Werte in den Tabellen die folgende, manchmal nur wenig ausgeprägte Abstufung



erkennen. Viel größer werden die Unterschiede jedoch, wenn man cyclische Aminogruppen mit einbezieht: Die Verschiebung von Aziridino-Verbindungen liegt deutlich abgesetzt (wenigstens 10 ppm) bei tieferem Feld als die der sonst entsprechenden Dimethylamino-Verbindungen. Die der gesättigten

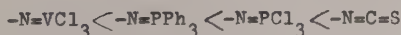
Fünf- und Sechsringamino (Pyrrolidino-, Piperidino-, Morpholino-) Verbindungen liegt dagegen bei etwas höherem Feld.

z.B.:



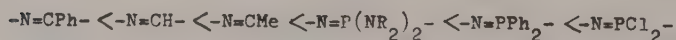
Eine ungewöhnlich hohe Abschirmung des Phosphors bringt der ungesättigte Fünfring des Imidazols mit sich. Die gefundene $\delta^{31}\text{P}$ -Folge ist nun offensichtlich auch die Reihenfolge zunehmender CNC-Winkel und eines Hybridisierungsübergangs $p^3-sp^3-sp^2$ am Stickstoff. Im Sinne dieses Übergangs bewirken auch Substituenten, die mit dem Stickstoff eine π -Beziehung eingehen und damit die N-Valenzen einebnen, eine Steigerung der P-Abschirmung: $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ liegt für die Anilino- und noch mehr für die Thioharnstoff-Verbindungen höher als für die Alkylamino-Verbindungen.

In den Zusammenhang von Valenzstruktur am Stickstoff und P-Verschiebung können nun auch die Phosphazeno-Verbindungen des voranstehenden Abschnitts einbezogen werden: Nach Strukturbestimmungen an Diphosphornitrid-Verbindungen (38) liegt der P-N=P-Winkel bei rund 140° und die N-Hybridisierung somit zwischen sp^2 und sp . Der weiter angewachsene s-Anteil des Hybrids ist in Fortsetzung der oben aufgezeigten Tendenz von dem besonders hohen Abschirmungsbeitrag des Phosphazeno-Stickstoffs (vergl. voranstehenden Abschnitt) begleitet. Dabei liegt $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ für Chlorphosphazeno-Verbindungen höher als für Phenylphosphazeno-Verbindungen. Mit Vanadin anstelle des Phosphors ist der Verschiebungseffekt nicht mehr ganz so groß, am größten ist er schließlich für den Isothiocyanatorest:



Bei grundsätzlich vergleichbarer Bindungsstruktur am Stickstoff nimmt $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ offenbar mit der $\bar{W}$ -Akzeptorqualität des daran gebundenen Substituenten, d.h. mit der Annäherung der N-Hybridisierung an sp , zu. Der Austausch von NH_2 gegen NCS als X in den Systemen PX_4^+ , $\text{N}(\text{PX}_3)_2^+$, $(\text{NPX}_2)_3$ und $(\text{NPX}_2)_4$ bringt einen $\delta^{31}\text{P}$ -Anstieg um 25-3 ppm pro eingeführten Isothiocyanatrest mit sich.

Ausgehend von der Parallelität zwischen $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ und der Winkelstreckung am Stickstoff muß man für die Cyclotriphosphazene, in denen der P-N=P-Winkel auf etwa 120° zurückgeht (39), Werte bei niedrigerem Feld erwarten als für offenkettige. Wie Abb. B1 zeigt und wie dort schon besprochen, ist das tatsächlich der Fall. Schließlich hängt auch der Abschirmungsbeitrag des Ringstickstoffs - wie der des exocyclischen und des Stickstoffs in offenkettigen Verbindungen - von seinen weiteren Bindungspartnern ab; soweit erkennbar, steigt er in folgender Reihenfolge an:



Verglichen mit den Cyclotriphosphazenen liegen die Werte der Phosphat- und Diphosphatriazine allgemein bei tieferem Feld. Dafür ist der hier kleinere Ringinnenwinkel am Stickstoff (40) verantwortlich zu machen. Er wird durch den gegenüber dem PN- kürzeren CN-Abstand bedingt.

In Cyclotriphosphazenen liegt sowohl der P-N=P-Winkel ($132-133^\circ$) (39), wie auch konsequenterweise $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ zwischen den Werten der offenkettigen und der Sechsringsphosphazene.

Die Protonierung einer =NH-Gruppe ändert $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ praktisch nicht. In den Sechsringen führt die Protonierung oder Alkylierung des Ringstickstoffs zur Feldaufwärtsverschiebung des P-Signals. Besonders drastisch und bemerkenswert ist der Abschirmungsverlust (Feldabwärtsverschiebung ca. 30 ppm) beim Übergang $-\text{N}=\text{Z} \rightarrow -\text{NH}-\text{Z}$, also beispielsweise von der Isothiocyanato- zur Thioharnstoff- und von der Phosphazeno- zur Phosphorylamino-Verbindung, ein Übergang, der andererseits auch eine starke Veränderung der N-Hybridisierung in der Richtung $\text{sp}/\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^2/\text{sp}^3$ bedeutet. Für das letztgenannte Beispiel wurde der Effekt auch an anderen PN-Systemen beobachtet und zur Tautomerenunterscheidung genutzt (41; 42).

2.5 Ergebnis der $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ -Betrachtung und Verknüpfung mit $\delta^{31}\text{P}(\text{O}_4)$

Praktisch alle aus den Tabellen (Abschnitt 2.1) erkennbaren $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ -Bewegungen können befriedigend auf eine Änderung der Hybridisierung des Stickstoffes zurückgeführt werden. In dieser Abfolge der N-Hybridisierung $p^3 \rightarrow sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp$ rückt $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ zu höherem Feld. Der Grund dafür ist entweder im ansteigenden s-Charakter der NP- σ -Bindung oder in der günstiger werdenden NP- π -Überlappung zu suchen. Zwischen diesen beiden Alternativen kann auf Grund der Beobachtungen nicht unterschieden werden, frühere Untersuchungen (43) dazu lassen jedoch die zweite Möglichkeit bedeutungsvoller erscheinen. Man müßte dann auch für andere Ligandatome mit freien Elektronenpaaren einen ähnlichen Zusammenhang zwischen Hybridisierung und Phosphorverschiebung sowie vergleichbare Effekte der Ligandsubstituenten erwarten. Insbesondere ist dabei an $\delta^{31}\text{P}(\text{O}_4)$ zu denken und an die Gegenüberstellung von P-O-R- und P-O-P-Verbindungen.

Bei der Analyse von Polyphosphaten mittels Kernresonanz war man schon sehr frühzeitig (44) auf charakteristische $\delta^{31}\text{P}$ -Werte für Orthophosphat, End-, Mittel- und Verzweigungsgruppen gestoßen. In die Abb.B1 sind die Bereiche aller von Phosphor- und Polyphosphorsäuren und ihren Alkylestern bekannten $\delta^{31}\text{P}(\text{O}_4)$ -Werte (22) aufgenommen. Wie für $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ bewirkt der Ersatz von H oder R durch P am Ligandatom tatsächlich auch hier einen etwa linearen Anstieg mit überdies vergleichbarer Steigung. Besonders eindrucksvoll lassen neue Messungen (45) an reinen und gemischten Äthyl- und Phenylestern von verschiedenen hoch kondensierten Phosphorsäuren die Zusammenhänge erkennen (Abb.B2). Jeder Austausch einer Äthoxy- gegen eine Phenoxy- oder eine Phosphoroxgruppe bringt einen konstanten kleineren bzw. größeren Abschirmungsgewinn mit sich, so daß sich die chemischen Verschiebungen aller Glieder $(\text{EtO})_{3-m-n}(\text{PhO})_m\text{PO}(\text{OPO}_3)_n$ additiv zusammensetzen lassen:

$$\delta^{31}\text{P}(\text{ppm}) = 1 + 5,4 m + 14,0 n$$

Die Abweichungen sind dabei kaum größer als der Meßfehler.

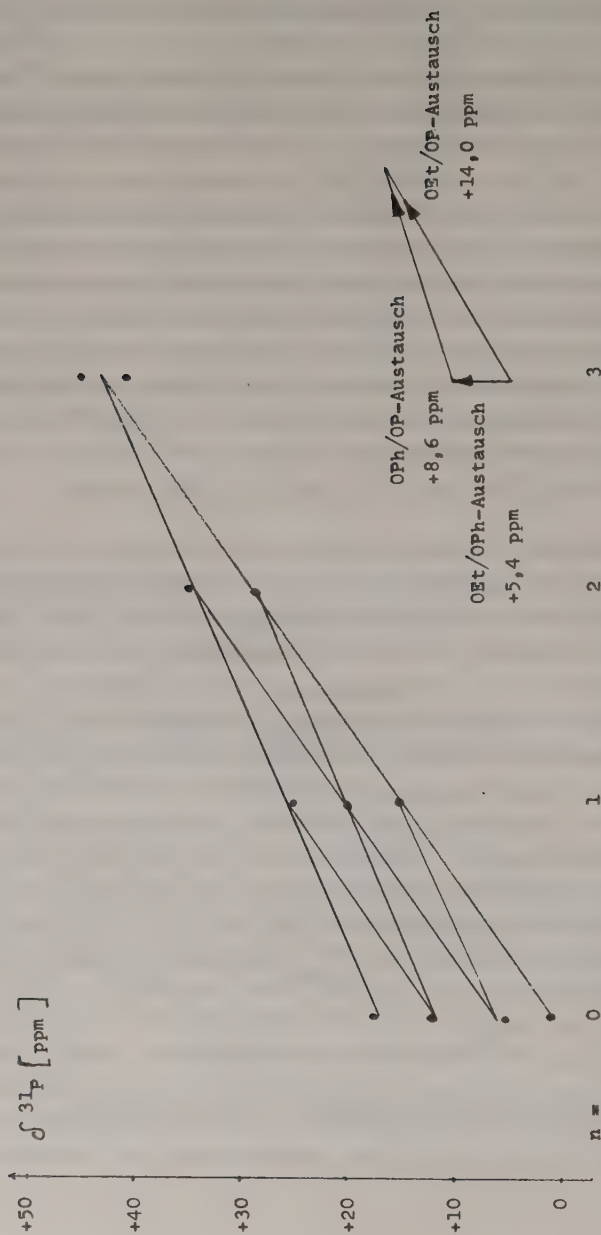


Abb. B/2. $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der isolierten, endständigen, mittelständigen und Verzweigungs- PO_4 -Gruppen (Zahl der benachbarten P-Atome $n = 0, 1, 2$ bzw. 3) in Phosphorsäure-äthyl- und -phenylestern.

3 Literaturzusammenstellung

- 1 H.Brecht, Dissertation, München 1968, S.9-24;S.27-54;S.77-82;S.87-118.
- 2 J.Ebeling, M.Avitabile-Leva, H.Stary und A.Schmidpeter, Z.Naturforsch.26b, 650 (1971), Phosphazene XLIII.
- 3 A.Schmidpeter und H.Brecht, Z.Naturforsch.24b, 179 (1969).
- 4 C.Weingand, Dissertation, München 1970.
- 5 V.Gutmann, Ch.Kemenater und K.Utvary, Mh.Chem.96, 836 (1965).
- 6 K.Utvary, V.Gutmann und Ch.Kemenater, Inorg.Nucl.Chem.Letters 1,75(1965).
- 7 A.Schmidpeter, P.Aicher und H.Rossknecht, unveröffentlicht.
- 8 A.Schmidpeter und C.Weingand, Angew.Chem.81, 573 (1969).
- 9 A.Schmidpeter,C.Weingand und E.Hafner-Roll,Z.Naturforsch.24b,799 (1969).
- 10 S.R.Jain, W.S.Brey und H.H.Sisler, Inorg.Chem.6, 515 (1967).
- 11 W.A.Hart und H.H.Sisler, Inorg.Chem.3, 617 (1964).
- 12 A.Schmidpeter und K.Blanck, unveröffentlicht.
- 13 K.Utvary, private Mitteilung.
- 14 H.Binder, private Mitteilung.
- 15 A.Schmidpeter und C.Weingand, Z.Naturforsch.24b, 177 (1969).
- 16 M.Becke-Goehring und B.Scharf, Z.anorg.allg.Chem.353, 320 (1967).
- 17 V.Gutmann, K.Utvary und M.Bermann, Mh.Chem.97, 1745 (1966).
- 18 C.Weingand und A.Schmidpeter, unveröffentlicht.
- 19 A.Schmidpeter und N.Schindler, Z.anorg.allg.Chem.367, 130 (1969).
- 20 M.Becke-Goehring, K.Bayer und T.Mann, Z.anorg.allg.Chem.346,143 (1966).
- 21 N.Schindler, Dissertation, München 1969.
- 22 V.Mark, C.H.Dungan, M.M.Crutchfield und J.R.van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry 5, 227 Interscience Publishers, New York 1967.
- 23 W.Lehr, Z.anorg.allg.Chem.350, 18 (1967).
- 24 H.P.Latscha, Z.anorg.allg.Chem.362, 18 (1968).
- 25 M.Becke-Goehring, K.John und E.Fluck, Z.anorg.allg.Chem.302,103 (1959).
- 26 G.R.Feistel und T.Moeller, J.Inorg.Nucl.Chem.29, 2731 (1967).
- 27 A.Schmidpeter, H.Eiletz und K.Schumann, unveröffentlicht.
- 28 Y.Kobayashi, L.A.Chasin und L.B.Clapp, Inorg.Chem.2, 212 (1963).
- 29 H.R.Allock und R.C.Kugel, Inorg.Chem.5, 1016 (1966).
- 30 M.L.Nielsen und J.V.Pustinger, J.Phys.Chem.68, 152 (1964).
- 31 E.Fluck, Z.Naturforsch.19b, 869 (1964).

- 32 M.K.Feldt und T.Moeller, J.Inorg.Nucl.Chem.30, 2351 (1968).
- 33 W.Lehr, Habilitationsschrift, Heidelberg 1971.
- 34 A.Slawisch und J.Pietschmann, Z.Naturforsch.25b, 321 (1970).
- 35 W.Lehr, Z.anorg.allg.Chem.371, 225 (1970).
- 36 J.R.van Wazer und J.H.Letcher, Topics in Phosphorus Chemistry 5, 169 Interscience Publishers, New York 1967.
- 37 A.Schmidpeter, H.Brecht und H.Groeger, Chem.Ber.100, 3063 (1967).
- 38 L.B.Handy, J.K.Ruff und L.F.Dahl, J.Am.Chem.Soc.92, 7327 (1970).
- 39 K.A.R.Mitchell, Chem.Rev.1969, 157.
- 40 F.R.Ahmed und D.R.Pollard, Acta Cryst.B 27, 163, 172 (1971).
- 41 A.Schmidpeter und H.Groeger, Z.anorg.allg.Chem.345, 106 (1966).
- 42 A.Schmidpeter und J.Ebeling, Chem.Ber.101, 815 (1968).
- 43 A.Schmidpeter und H.Brecht, 6. Kolloquium über Kernresonanzspektroskopie, Aachen, März 1969.
- 44 J.R.van Wazer, C.F.Callis, J.N.Shoolery und R.C.Jones, J.Am.Chem.Soc.78, 5715 (1956); C.F.Callis, J.R.van Wazer, J.N.Shoolery und W.A.Anderson, J.Am.Chem.Soc.79, 2719 (1957).
- 45 Gemessen von K.Schumann, aus der Dissertation H.Berger, Tübingen 1968; vergl. auch H.Berger, Mh.Chem.101, 559 (1970).

C Experimenteller Teil

Die ^1H -Spektren wurden bei 60 oder 100 MHz an den Varian-NMR-Geräten A/60A und HR/HA 100 aufgenommen. Letzteres Gerät diente auch zur Messung der ^{31}P -Spektren bei 40,48 MHz, wobei sowohl mit der Seitenbandtechnik als auch mit interner Feld/Frequenz-Stabilisierung, dies vorallem bei der Ermittlung von J_{PNP} (Abschnitt A2.2), gearbeitet wurde. Als "Lock"-Signal der internen Stabilisierung dient das Signal des P_4O_6 , das bezüglich des üblichen Standards H_3PO_4 bei sehr tiefem Feld, nämlich bei $-112,5$ ppm, liegt. Um dabei die regelmäßig weit höher liegenden Signale der Phosphazene beobachten zu können, wurde die Verwendung eines externen Oszillators notwendig. Als erheblicher Nachteil bei interner Stabilisierung mußte zunächst die für ^{31}P -Spektren zu geringe Sweepbreite von 1000 Hz hingenommen werden, die nur einem Bereich von ca. 25 ppm ($1 \text{ ppm} \hat{=} 40,48 \text{ Hz}$) entspricht und verglichen mit den üblichen Verschiebungsdifferenzen zweier Phosphorkerne eines unsymmetrischen Phosphazens (vergl. Abschnitt A2.2) zu klein ist. Mit einem spannungsgesteuerten Oszillator, gespeist mit einer aus dem Schreibervorschub entnommenen Gleichspannung, ließ sich aber auch der Sweepbereich auf die benötigte Breite ausdehnen.

Die in ^{31}P -Spektren reiner Flüssigkeiten erreichte Auflösung lag noch unter 1 Hz, in Lösungen bei 1 - 3 Hz. Die Intensität der beobachteten Signale war selbst in hochkonzentrierten Lösungen bei einer Dehnung, wie sie zur Ermittlung von J_{PNP} erforderlich ist, meist so gering, daß eine grundsätzliche Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses wünschenswert blieb. Die benötigten Geräte - entweder ein elektronischer Speicher oder aber ein Entkoppler zur Beseitigung störender ^1H -Kopplungen - standen mir noch nicht zur Verfügung.

Die Berechnung theoretischer Spektren (Abschnitt A3.3) wurden mit dem Programm LAME an der Rechenmaschine des Institutes für Plasmaphysik, einer IBM 360/91, durchgeführt, wobei das LAME angefügte "Plot"-Programm auch eine wirklichkeitsgetreue Computer-Zeichnung der berechneten Spektren gestattet.

D Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war, durch systematische Vergleiche kernresonanzspektroskopischer Befunde Gesetzmäßigkeiten im Verlauf von Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen aufzudecken. Dazu wurden die Kopplungskonstanten und die chemischen Verschiebungen von ^{31}P phosphororganischer Verbindungen zusammengestellt. Sie entstammen zum Teil eigenen Messungen, zur Abrundung wurden die Sammlungen durch die aus der Literatur bekannten Werte ergänzt. In die Diskussion wurden auch rein theoretische Arbeiten, soweit sich dies als erforderlich erwies, einbezogen. Das Hauptaugenmerk war aber entschieden praxisnäher auf die Entwicklung verständlicher Modelle und leicht handhabender Gleichungen zur Berechnung der genannten Größen gerichtet,

Der Gliederung der Arbeit entsprechend wird auch die Zusammenfassung gegeben.

A Kernspin-Kernspin-Kopplungen

Zuerst wurde die Kopplung des Phosphors mit dem direkt gebundenen Proton untersucht. In den Verbindungen, die eine PH-Gruppe enthalten, kann der Phosphor mit den Koordinationszahlen 2, 3, 4, 5 und 6 auftreten. Diese Wandlungsfähigkeit des Phosphors ist einzigartig, vergleicht man sie mit der anderer Elemente, die ebenfalls mit direkt gebundenen Protonen koppeln. Die PH-Kopplung überdeckt einen sehr großen Bereich, ihre Konstanten variieren von 138 Hz bis 1115 Hz. Das Vorzeichen ist stets absolut positiv.

In den Verbindungen des tetra- und pentakoordinierten Phosphors kann J_{PH} in guter Näherung aus der Elektronegativitätssumme der Phosphorsubstituenten mittels zweier einfacher Gleichungen berechnet werden. Bei den Phosphinen ist ein solcher Zusammenhang wenig ausgeprägt und wird vom Effekt der Substituentengröße überdeckt.

Entscheidend wird die Größe der PH-Kopplung offenbar durch Wechselwirkungen nach dem Fermi-Kontakt-Mechanismus bestimmt. Wie bei anderen Kopplungen direkt gebundener Kerne kann auch bei der PH-Kopplung die Dominanz des Fermi-Kontaktterms mit dem Anteil an s-Elektronen in der betreffenden Bindung verknüpft werden. Es sollte aber an dieser Stelle nicht verschwiegen werden, daß das simple "s-Charakter-Konzept" einige Schwächen enthält, da sich

damit z.B. nicht alle Änderungen der Kopplung und die Änderungen des Vorzeichens der Kopplungskonstanten überhaupt nicht erklären lassen. Der nicht zu unterschätzende Vorteil dieses Konzeptes liegt, bedingt durch die bildhafte Verknüpfung des Fermi-Kontakttermes mit der Kopplung, in seiner praxisnahen Verwendbarkeit, wofür auch die Diskussion der J_{PNP} -Werte ein Beispiel gibt.

Die Konstanten der ^{31}P - ^{31}P -Kopplung in Phosphazenen liegen in einem Bereich von etwa 0-130 Hz, lassen aber häufig, da sich die verfügbaren Verbindungen chemisch und strukturell stark unterscheiden, nur auf einzelne Verbindungsreihen beschränkte Aussagen zu. So ist beispielsweise eine an Cyclotriphosphazenen konzipierte Gleichung zur Berechnung von J_{PNP} exakt nicht einmal für all diese Verbindungen, und bei entsprechender Modifikation wiederum nicht für andere cyclische und acyclische Phosphazensysteme zu verwenden.

Wie die PH- wird auch die PNP-Kopplung mit steigender Elektronegativität der Phosphorsubstituenten größer, wobei allerdings wegen des in einer Verbindungsreihe belegbaren Vorzeichenwechsels die Absolutbeträge von J_{PNP} dort nicht gleichermaßen zunehmen. Als Bestätigung des mit der Elektronegativitätsbeziehung angedeuteten Zusammenhanges zwischen J_{PNP} und der s-Elektronendichte im PNP-Gerüstfragment können die Interpretationen bekannter Phosphazenstrukturdaten, sowie die Abnahme der Kopplung bei Beanspruchungen des freien Elektronenpaares am Stickstoff gewertet werden.

Die Spektren von $\text{XAA}'\text{X}'$ -Spinsystemen sind wegen der magnetischen Nicht-Äquivalenz der miteinander koppelnden, chemisch äquivalenten Kerngruppen komplex aufgespalten. Die Charakteristiken dieser Spektren und die Berechnung der möglichen Kopplungskonstanten wurde erläutert und am Beispiel einiger symmetrisch methylsubstituierter Diphosphornitridverbindungen - dies sind $\text{X}_{\text{n}}\text{AA}'\text{X}'_{\text{n}}$ -Spinsysteme - verdeutlicht. Zusammen mit weiteren, auch an unsymmetrischen Phosphazenen ermittelten Kopplungskonstanten ergaben sich die für diese Verbindungsklasse typischen Parametersätze, die ich zur Berechnung theoretischer Spektren benutzte. Sie sollen durch den Vergleich mit neuen experimentellen Spektren zu deren Lösung beitragen.

B Chemische Verschiebungen

Der systematische Vergleich chemischer Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ galt hauptsächlich den Verbindungen des mit vier Stickstoffatomen umgebenen Phosphors. $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ überdeckt den relativ großen Bereich von -40 bis +50 ppm. Alle beobachteten Abstufungen lassen sich auf eine Änderung der Hybridisierung am Stickstoff zurückführen: mit dem Übergang $p^3 \rightarrow sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp$ rückt $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ zu höherem Feld. Insbesondere ist beim Austausch von Amino- und Phosphazeno-Substituenten $\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ sowohl in offenkettigen wie in cyclischen Systemen eine additive Funktion des Substitutionsgrades. Entsprechendes gilt für $\delta^{31}\text{P}(\text{O}_4)$ bei der Alkoxy/Phosphoroxo-Substitution,

Lebenslauf

Klaus Schumann

geboren am 28. Okt. 1940 in Berlin

Eltern: Werner Schumann, Angestellter

Irmgard Schumann, geb. Koehler

verheiratet seit 1962 mit Beate Schumann, geb. Liebig

Töchter: Michaela und Katrin

Ausbildung:

1947 - 1951	Volksschule in Sommerhausen/Unterfranken
1951 - 1960	Wittelbacher-Gymnasium in München
1960 - 1961	Wehrdienst
1961 - 1967	Studium der Chemie an der Universität München
Feb. 1964	Diplom-Vorprüfung
Juli 1967	Diplom-Hauptprüfung
Sept. 1967	Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit im Institut
- Mai 1971	für Anorganische Chemie der Universität München

